



TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT
FACHBEREICH MATERIAL- UND GEOWISSENSCHAFTEN
FACHGEBIET ELEKTRONISCHE MATERIALEIGENSCHAFTEN

Einfluss der Dotierung organischer Halbleiter auf den Feldeffekt

zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)
genehmigte Dissertation

vorgelegt von
Dipl.-Phys. Marcus Ahles
geboren in Bad Kreuznach

Erstgutachter: Prof. Dr. H. von Seggern

Zweitgutachter: Prof. Dr. M. Rehahn

Tag der Einreichung 19.10.2005

Tag der Prüfung: 26.01.2006

Darmstadt, im Januar 2006

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	3
1 Grundlagen	5
1.1 Ladungstransport in organischen Halbleitern	5
1.2 Der Feldeffekt	9
1.3 Der organische Feldeffekttransistor (OFET)	15
1.4 Komplementäre Schaltungen	22
2 Experimentelle Methoden	29
2.1 Der organische Halbleiter Pentacen	29
2.2 Probenpräparation	30
2.3 Messmethoden	33
3 Charakterisierung des Feldeffekts	35
3.1 Die Gold–Pentacen-MIS-Diode	35
3.2 Modellierung des Potentialverlaufs und der Ladungsdichteverteilung . .	39
3.3 Impedanzspektroskopie	42
4 Akkumulation von Löchern	47
4.1 Der p-Kanal OFET auf Basis von Pentacen	47
4.2 Einfluss der Dotierung auf den Feldeffekt	49
4.3 Dotierung des Pentacens mit F ₄ -TCNQ	52
5 Akkumulation von Elektronen	59
5.1 Die Calcium–Pentacen-MIS-Diode	59
5.2 Der n-Kanal OFET auf Basis von grenzflächendotiertem Pentacen . . .	64
5.3 Alternative Grenzflächenmodifizierung	69
6 Anwendungen von ambipolaren organischen Halbleitern	73
6.1 Der organische CMOS-Inverter	73
6.2 Der ambipolare OFET auf Basis von Pentacen	78
Zusammenfassung	87

Einleitung

Der Feldeffekttransistor (FET) stellt eines der fundamentalsten Bauelemente der modernen Elektrotechnik dar. FETs werden in der Größe von etwa 100 nm in Prozessoren von Computern und in der Größe von einigen mm in der Leistungselektronik eingesetzt. Bei diesen Transistoren wird bevorzugt einkristallines Silizium verwendet. Dieses Material zeichnet sich durch eine sehr hohe Ladungsträgerbeweglichkeit ($100\text{-}1000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) aus, womit hohe Leistungsdichten im FET sowie hohe Schaltfrequenzen erreicht werden. Die Herstellung von hochreinem einkristallinen Silizium ist jedoch sehr aufwändig und teuer. Hinzu kommt, dass die laterale Ausdehnung der auf Basis von FETs aufgebauten elektronischen Schaltungen durch die Größe der zur Verfügung stehenden Siliziumscheiben (engl.: Wafer) beschränkt ist. Zur Herstellung großflächiger Schaltungen, die zum Beispiel im Zusammenhang mit der Entwicklung von Bildschirmen (engl.: display) benötigt werden, müssten mehrere Wafer zu einer Schaltung verbunden werden, was einen enormen zusätzlichen Aufwand bedeutet. Für derartige Anwendungen ist es daher von Vorteil, Halbleiter einzusetzen, die sich als dünne Schicht auf großflächigen Substraten abscheiden lassen.

Im Fall von Silizium konnte eine derartige Verarbeitbarkeit durch ein spezielles Beschichtungsverfahren (PECVD, Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) zur Herstellung von Dünnschichttransistoren (TFT, engl.: thin film transistor) erreicht werden. Das Silizium liegt hierbei als amorphe Schicht mit einer Ladungsträgerbeweglichkeit von etwa $1\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ für Elektronen vor. Dieser Wert ist, obwohl er deutlich geringer als bei einkristallinem Silizium ist, für viele Anwendungen ausreichend. Diese Technologie erlaubt zwar die Realisierung von großflächigen Schaltungen, jedoch sind die Prozesskosten weiterhin sehr hoch. Außerdem ist man bei der Substratwahl aufgrund der hohen Prozesstemperaturen auf Substrate mit hohem Schmelzpunkt wie z.B. Glas angewiesen.

Die Probleme der hohen Prozesstemperaturen sowie der hohen Kosten können prinzipiell durch den Einsatz von organischen Halbleitern anstelle von Silizium umgangen werden. Seit der erstmaligen Realisierung von organischen Feldeffekttransistoren (OFET, engl.: organic field effect transistor) im Jahr 1986 [1] und von organischen Leuchtdioden

(OLED, engl.: organic light emitting diode) im Jahr 1987 [2] ist die Entwicklung von Bauelementen auf Basis von organischen Halbleitern durch einen rasanten Fortschritt geprägt. Bereits 1997 waren die ersten OLED-Displays kommerziell erhältlich, wobei aufgrund prinzipieller Vorteile gegenüber der weit verbreiteten Flüssigkristall-Technologie ein starkes Wachstum des Marktvolumens zu erwarten ist.

OFETs stellen heute eine kostengünstige Alternative zu TFTs auf Basis von amorphem Silizium dar. Der Aufbau ist vergleichbar zu dem der TFTs, wobei OFETs bei niedrigeren Prozesstemperaturen hergestellt und somit auf flexiblen Polymer-Substraten aufgebaut werden können. OFETs zeigen bezüglich ihrer Kennlinien vergleichbare Eigenschaften zu TFTs auf Basis anorganischer Halbleiter. Die Ladungsträgerbeweglichkeit der verwendeten organischen Halbleiter liegt vergleichbar zu der amorphen Siliziums im Bereich von $0,1\text{-}1\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. OFETs sollen vor allem in preiswerten Produkten für den Massenmarkt zum Einsatz kommen. So wurde im Jahr 2004 der Prototyp des ersten voll funktionsfähigen Funk-Etiketts (engl.: RFID-Tag, radio frequency identification) unter Verwendung von OFETs vorgestellt [3].

Trotz der Fortschritte in der Technologie der OFETs sind viele grundlegende Eigenschaften der realen Bauelemente nur unvollständig verstanden. So zeigen bisher die meisten organischen Halbleiter in OFETs im Gegensatz zu anorganischen Halbleitern ausschließlich den Transport einer Ladungsträgersorte, was einen entscheidenden Nachteil in Hinblick auf die Realisierung von komplementären Schaltkreisen darstellt. Außerdem gibt es im Zusammenhang mit Leistungsfähigkeit, Zuverlässigkeit und Lebensdauer der Bauelemente noch großen Forschungs- und Entwicklungsbedarf. Um die bestehenden Anwendungen zu verbessern und um neue Einsatzmöglichkeiten zu schaffen, ist es daher unerlässlich, das Funktionsprinzip der OFETs detailliert zu studieren.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, eine integrierte komplementäre Schaltung mit OFETs zu realisieren. Hierzu werden sowohl n- als auch p-Kanal OFETs benötigt, die auf einem Substrat aufgebaut werden können. Für die Integration einer derartigen Schaltung sind vergleichbare Transporteigenschaften von Elektronen und Löchern innerhalb eines Halbleitermaterials von entscheidendem Vorteil. Um diese Zielsetzung zu erreichen, ist es notwendig, ein grundlegendes Verständnis des Feldeffekts in organischen Halbleitern zu erhalten und auf prinzipielle Unterschiede zwischen organischen und anorganischen Halbleitern einzugehen. Insbesondere soll in diesem Zusammenhang der Einfluss der Dotierung von organischen Halbleitern auf die elektrischen Eigenschaften von OFETs studiert werden.

Kapitel 1

Grundlagen

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten theoretischen Grundlagen vorgestellt. Zunächst wird auf die elementaren Eigenschaften von organischen Halbleitern eingegangen und die wesentlichen Unterschiede zu anorganischen Halbleitern werden aufgezeigt. Darauf folgend werden verschiedene Bauelemente diskutiert und der theoretische Zusammenhang zwischen messtechnisch zugänglichen Größen und den spezifischen Materialparametern beschrieben. Die hier vorgestellten Modelle werden in den folgenden Kapiteln zur Anpassung an experimentell bestimmte Daten verwendet, woraus sich Bauelement- bzw. materialspezifische Größen ableiten lassen, die einen fundamentalen Einblick in die Wirkungsweise von organischen Halbleitern erlauben.

1.1 Ladungstransport in organischen Halbleitern

Organische Halbleiter bestehen aus Kohlenwasserstoffverbindungen, die über ein konjugiertes π -Elektronensystem verfügen. In einer solchen Verbindung sind die Elektronen, die an den π -Bindungen teilnehmen, nicht an einem Atom lokalisiert, sondern im Bereich des gesamten konjugierten π -Elektronensystems delokalisiert und bilden Molekülorbitale aus.

In Analogie zum Teilchen im Potentialtopf hat die im Vergleich zu den Atom- oder σ -Bindungsorbitalen größere räumliche Ausdehnung der π -Elektronen einen geringeren energetischen Abstand zwischen den Molekülorbitalen zur Folge. Somit ist für die Molekülorbitale der π -Elektronen die Aufspaltung zwischen bindendem und antibindendem Zustand geringer, sodass sie die Grenzorbitale bilden: Das höchste besetzte Molekülorbital wird als HOMO (engl.: highest occupied molecular orbital) und das niedrigste unbesetzte Molekülorbital wird als LUMO (engl.: lowest unoccupied molecular orbital) bezeichnet. Der Wert der energetischen Lage des HOMOs ist durch die Ionisierungsener-

gie E_i und für das LUMO durch die Elektronenaffinität E_a gegeben. Der Energieabstand zwischen HOMO und LUMO liegt für die meisten organischen Halbleiter zwischen 1 eV und 3 eV.

Organische Halbleiter lassen sich grundsätzlich in die zwei Klassen Polymere und kleine Moleküle einteilen, wobei der Unterschied hauptsächlich durch die Herstellung und Verarbeitung gegeben ist. Die grundlegenden Eigenschaften, die beide Materialklassen als organische Halbleiter auszeichnen, sind nahezu identisch. Im Vergleich zu anorganischen Halbleitern ist die räumliche Ausdehnung von elektronischen Zuständen geringer. Im Fall von kleinen Molekülen ist die Delokalisierung auf ein Molekül beschränkt. Bei Polymeren wird die räumliche Ausdehnung der π -Orbitale durch Knicke und Verdrillungen oder chemische Fehler in der Polymerkette begrenzt.

Im Festkörper gehen benachbarte π -Elektronensysteme keine kovalente Bindung ein, sondern wechselwirken nur über schwache Van-der-Waals-Kräfte miteinander. Somit können sich in einem organischen Halbleiter keine Bänder, bzw. im Fall hoher Translationsymmetrie in Einkristallen kleiner Moleküle, nur extrem schmale Bänder (< 100 meV) ausbilden. Da ein Überschussladungsträger in einem solchen System eine starke Polarisierung seiner Umgebung verursacht, kann der Ladungstransport in organischen Halbleitern nicht über die Bewegung freier Ladungsträger stattfinden. Der Ladungstransport in organischen Halbleitern wird durch Hüpfen (engl.: Hopping) von Ladungsträgern zwischen den π -Elektronensystemen beschrieben. Die Hopping-Leitung kann in diesem Zusammenhang auch als thermisch aktivierte Redoxreaktion zweier Moleküle angesehen werden. Nimmt ein Molekülorbital ein Elektron auf, so wird es reduziert, gibt es ein Elektron ab, so wird es oxidiert. In Analogie zu anorganischen Halbleitern wird der Ladungstransport von überschüssigen Elektronen, die von LUMO zu LUMO hüpfen, als Elektronenleitung und der Ladungstransport von Elektronenfehlstellen, die von HOMO zu HOMO hüpfen, als Löcherleitung bezeichnet.

Da in amorphen bzw. polykristallinen organischen Halbleitern die einzelnen Moleküle bzw. Polymerketten keine exakte Anordnung zueinander aufweisen, ist die Stärke der Polarisierung, die ein Überschussladungsträger in seiner Umgebung erzeugt, nicht konstant. Die sich durch die Polarisierung ergebende Absenkung der Energie von geladenen Zuständen unterliegt folglich einer Verteilung. Meist wird die Verteilung der Energieniveaus durch eine Gauß'sche Normalverteilung beschrieben [4]. Ein typischer Wert für die Standardabweichung der Lage der Energieniveaus ist 0,1 eV [5].

In Abbildung 1.1 ist die Gauß'sche Verteilung der Grenzorbitale bzw. der elektronischen Zustände im Festkörper schematisch dargestellt. Die energetischen Lagen der einzelnen Grenzorbitale sind hierbei durch Linien repräsentiert. Die energetische und

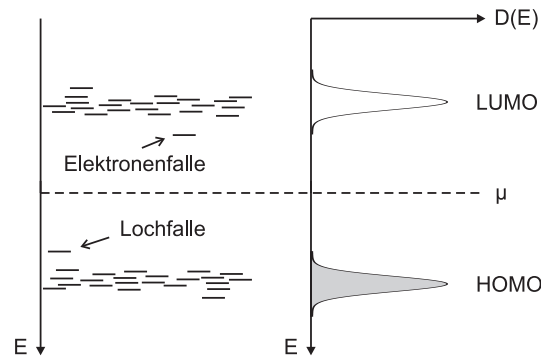


Abbildung 1.1: Energetische Verteilung der Grenzorbitale (HOMOs und LUMOs) in einem organischen Halbleiter. $D(E)$ beschreibt die Zustandsdichte in Abhängigkeit der Energie E und μ das chemische Potential.

räumliche Verteilung der Zustände hat einen entscheidenden Einfluss auf den Ladungstransport in organischen Halbleitern. Die Wahrscheinlichkeit eines Hopping-Prozesses kann mithilfe des Miller-Abrahams-Modells beschrieben werden [6]:

$$\nu = \nu_0 \cdot \exp(-2\alpha R) \begin{cases} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) & \text{für Aufwärtssprünge } (\Delta E > 0) \\ 1 & \text{für Abwärtssprünge } (\Delta E \leq 0) \end{cases}, \quad (1.1)$$

wobei ν die Fluchtversuch-Frequenz (engl.: attempt-to-escape frequency), R den Abstand zwischen Ausgangs- und Zielzustand und α den räumlichen Abfall der Elektronenwellenfunktion beschreibt. ΔE ist die Energiedifferenz zwischen Ausgangs- und Zielzustand und k_B die Boltzmannkonstante. Die Frequenz ν_0 entspricht der Phononenfrequenz des Festkörpers, die im Infrarotbereich ($\nu_0 \approx 10^{13} - 10^{14}$ Hz) liegt. Der erste Term beschreibt die Tunnelwahrscheinlichkeit eines Ladungsträgers zu einem Zustand, der sich im Abstand R vom Ausgangszustand befindet. Da Tunneln nur zwischen zwei Zuständen möglich ist, die die gleiche Energie besitzen, müssen Ladungsträger, die einen Aufwärtssprung ($\Delta E > 0$) vollführen, thermisch aktiviert sein. Die Wahrscheinlichkeit hierfür ist durch den Boltzmann-Term ($\exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$) gegeben. Ladungsträger, die einen Abwärtssprung ($\Delta E \leq 0$) vollführen, geben ihre überschüssige Energie durch die Emission eines Phonons ab, wobei der Boltzmann-Term entfällt.

Je weiter sich nun ein Zustand innerhalb der Energielücke zwischen HOMO und LUMO befindet, desto geringer ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Ladungsträger diesen Zustand wieder verlassen kann. Ist die Hopping-Wahrscheinlichkeit eines Zustands hinreichend gering, so spricht man von einer Ladungsträgerfalle. In Abbildung 1.1 ist für beide Ladungsträgersorten jeweils eine Ladungsträgerfalle hervorgehoben. Die Dich-

te und die energetische Verteilung der Fallen ist im Wesentlichen durch die Morphologie und die Reinheit des organischen Halbleiters bestimmt. Je breiter die Zustandsdichteverteilung ist, desto mehr Zustände gibt es, für die eine hohe thermische Aktivierung notwendig ist. In polykristallinen Schichten liegt innerhalb eines Kornes aufgrund der Ordnung eine im Vergleich zu amorphen Schichten relativ schmale Verteilung der Zustände vor, wobei jedoch an den Korngrenzen sehr tiefe Fallen entstehen [7]. Verunreinigungen können zusätzliche Zustände in der Energielücke zwischen HOMO und LUMO verursachen, wobei man durch gezieltes Einbringen von Fremdmolekülen Fallen mit definierter Energiebarriere erzeugen kann [8].

Sofern im organischen Halbleiter keine Dotierung vorliegt, befindet sich das chemische Potential μ in der Mitte zwischen den Maxima der Zustandsdichteverteilung. Ein derartiger Halbleiter wird als intrinsisch bezeichnet. Die Ladungsträgerkonzentration ist hierbei ausschließlich durch die Fermi'sche-Verteilungsfunktion und die Zustandsdichteverteilung gegeben. Intrinsische Halbleiter verhalten sich bei Raumtemperatur aufgrund der niedrigen Konzentration freier Ladungsträger nahezu wie Isolatoren. Um einen Stromfluss in einem organischen Halbleiter zu erreichen, werden die erforderlichen Ladungsträger über Kontaktelektroden injiziert. Zur Injektion von Elektronen sind Metalle geeignet, deren Austrittsarbeit vergleichbar zur Elektronenaffinität E_a ist. Zur Injektion von Löchern sollte die Austrittsarbeit des Metalls der Ionisierungsenergie E_i entsprechen. Für Metalle, deren Austrittsarbeit zwischen E_a und E_i liegt, müssen beide Ladungsträgersorten eine Injektionsbarriere überwinden, um eines der Grenzorbitale zu erreichen.

Das einfachste elektronische Bauelement, das sich auf Basis eines organischen Halbleiters realisieren lässt, ist die Diode [2]. Hierzu wird eine dünne Schicht des organischen Halbleiters im Idealfall von der einen Seite durch ein Metall, dessen Austrittsarbeit E_a entspricht (Kathode), und von der anderen Seite durch ein anderes Metall, dessen Austrittsarbeit E_i entspricht (Anode), kontaktiert. Aufgrund der hohen Injektionsbarrieren von Löchern an der Kathode und Elektronen an der Anode ist der Stromfluss durch die Diode nur in einer Richtung möglich. Werden beide Ladungsträgersorten in den organischen Halbleiter injiziert, so können sich aufgrund der Coulomb'schen Anziehung Elektronen und Löcher auf dem gleichen Molekül befinden. Die Koexistenz beider Ladungsträgersorten auf einem Molekül ist äquivalent zum ersten angeregten Zustand des Moleküls. Da bei den meisten organischen Halbleitern die Energielücke zwischen HOMO und LUMO einer Wellenlänge im sichtbaren Licht entspricht, kann der Übergang des ersten angeregten Zustands in den Grundzustand die Emission von sichtbarem Licht zur Folge haben. Dieser Vorgang wird als strahlende Rekombination von Elektronen und

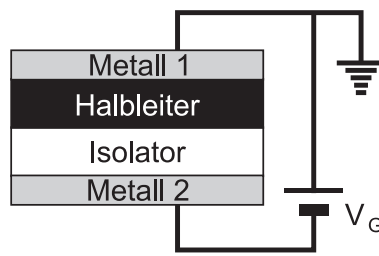


Abbildung 1.2: Schematischer Aufbau einer MIS-Diode. Die Spannung an Metall 2 wird als Gatespannung (V_G) bezeichnet.

Löchern und das Bauelement als organische Leuchtdiode (OLED, engl.: organic light emitting diode) bezeichnet.

Der organische Feldeffekttransistor (OFET, engl.: organic field effect transistor) stellt ein weiteres fundamentales Bauelement dar, das sich auf Basis von organischen Halbleitern realisieren lässt. Ein OFET ist ein aktives Schaltelement, dessen Funktion sich darauf begründet, dass die laterale Leitfähigkeit einer dünnen organischen Halbleiterschicht durch ein externes Feld geregelt werden kann. Die Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften und des Ladungstransports in organischen Halbleitern anhand von OFETs stellen den wesentlichen Inhalt dieser Arbeit dar. Die Funktionsweise dieses Bauelements wird in den folgenden Abschnitten 1.2 und 1.3 detailliert vorgestellt.

1.2 Der Feldeffekt

In einem Halbleiter kann die Ladungsträgerkonzentration innerhalb einer grenzflächen-nahen Schicht durch ein äußeres elektrisches Feld geregelt werden. Mit der Anreicherung bzw. Verarmung von Ladungsträgern geht eine lokale Änderung des elektrischen Widerstands einher. Dieses für Halbleiter spezifische Verhalten wird als Feldeffekt bezeichnet und bildet die physikalische Grundlage für die Realisierung von Feldeffekttransistoren. Der Feldeffekt lässt sich am einfachsten anhand einer MIS-Diode (engl.: metal insulator semiconductor diode) erklären [9].

Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 1.2 dargestellt. Eine MIS-Diode besteht aus einer Schichtfolge von Metall, Isolator, Halbleiter, Metall und stellt somit einen Kondensator dar, zwischen dessen Elektroden sich eine isolierende und eine halbleitende Schicht befinden. Die Spannung an der Metallelektrode 2 wird in Analogie zu den in Abschnitt 1.3 beschriebenen Feldeffekttransistoren (FET) als Gatespannung (V_G) (engl.: Gate = Gatter) bezeichnet. Die Ladungsdichteverteilung im Halbleiter ist von der von außen

angelegten Gatespannung bzw. vom dadurch entstehenden elektrischen Feld abhängig. Durch Messen der differentiellen Kapazität ($C = \frac{\delta Q}{\delta V_G}$) als Funktion der Gatespannung V_G kann untersucht werden, wie sich Überschussladungsträger im Halbleiter akkumulieren bzw. verdrängen lassen. Aus integralen Ladungsmessungen nach Anlegen einer Spannungsstufe kann die Gesamtmenge der akkumulierten Ladung und deren Ladungsschwerpunkt abgeschätzt werden.

Der Vorteil der Charakterisierung des Feldeffekts anhand einer MIS-Diode anstelle eines FETs bzw. OFETs besteht darin, dass die MIS-Diode im Vergleich zum Transistor eine einfachere Geometrie aufweist und keine lateralen Potentialdifferenzen auftreten. Allerdings wird die laterale Ladungsträgerbeweglichkeit, die wesentlich zur Funktion eines FETs beiträgt, bei der Charakterisierung einer MIS-Diode nicht erfasst, weshalb die Eigenschaften einer MIS-Diode nicht uneingeschränkt auf die Eigenschaften des FETs übertragen werden können.

Bei bekannten Randbedingungen (Potentiale der beiden Metallelektroden) kann unter Annahme des thermischen Gleichgewichts die genaue Ladungsverteilung innerhalb der Halbleiterschicht für beliebige elektronische Zustandsdichteverteilungen berechnet werden. Die Annahme eines thermischen Gleichgewichts ist hierbei trotz einer äußeren angelegten Spannung berechtigt, da durch die Isolatorschicht der MIS-Diode kein permanenter Strom durch die MIS Diode fließen kann. Es treten lediglich Auf- und Entladeströme zur Einstellung des Gleichgewichts auf.

In Abbildung 1.3 sind die Energieniveauschemata der einzelnen Materialien vor dem Kontakt dargestellt. Die Lage der chemischen Potentiale der Metalle ist durch die Austrittsarbeiten W_1 und W_2 bestimmt. Der Wert des chemischen Potentials des organischen Halbleiters beträgt μ . Die mittleren energetischen Lagen der Grenzorbitale HOMO und LUMO sind jeweils durch die Werte der Ionisierungsenergie (E_i) und der Elektronenaffinität (E_a) gegeben. Das in der Darstellung gewählte Beispiel zeigt einen organischen Halbleiter, dessen mittlere energetische Lage der HOMOs der Austrittsarbeit von Metall 1 (W_1) entspricht.

Bringt man die Materialien in der dargestellten Reihenfolge in Kontakt, so stellt sich das thermische Gleichgewicht ein. Dabei kommt es aufgrund unterschiedlicher chemischer Potentiale zu einem Ladungsaustausch zwischen Halbleiter und Metall (Diffusion), was den Aufbau einer Raumladung und damit eine Verschiebung des elektrischen Potentials zur Folge hat. Im thermischen Gleichgewicht werden Änderungen im chemischen Potential durch Änderungen im elektrischen Potential genau kompensiert, so dass das elektrochemische Potential (Summe aus chemischen und elektrischem Potential) eine ortsunabhängige Konstante ist. Das elektrochemische Potential wird im Zusammenhang

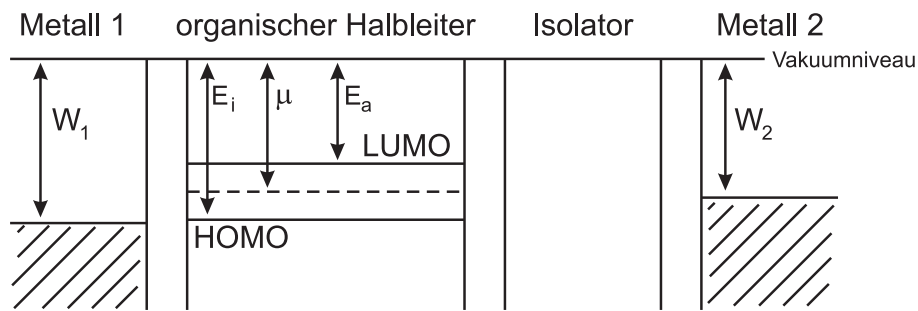


Abbildung 1.3: Energieniveauschemata der einzelnen Materialien der MIS-Diode. Die Austrittsarbeiten der Metalle sind durch W_1 und W_2 gegeben. Das chemische Potential des organischen Halbleiters ist durch μ , die mittlere Lage der HOMOs durch die Ionisierungsenergie E_i und die mittlere Lage der LUMOs durch die Elektronenaffinität E_a gegeben.

mit Halbleitern oft auch als Fermi-Energie bezeichnet, wobei die Fermi-Energie streng gesehen ausschließlich bei einer Temperatur von 0 K definiert ist [10].

Das Potential von Metall 1 dient im Folgenden als Referenz (Potentialnullpunkt). Die Zustandsdichte in Metallen wird hier als groß gegenüber der Zustandsdichte in organischen Halbleitern angenommen. Somit gleicht sich das elektrochemische Potential im organischen Halbleiter dem von Metall 1 an. Im Isolator ist das elektrochemische Potential undefiniert, da er (im Idealfall) keine freien Ladungsträger besitzen kann. In Abbildung 1.4 und 1.5 sind die Energieniveauschemata und die Potentialverläufe innerhalb der MIS-Diode bei negativer und bei positiver Gatespannung dargestellt.

Im Folgenden sei auf die Berechnung der Potentialverläufe näher eingegangen. Die Koordinate x beschreibt den Ort entlang eines Querschnitts durch die MIS-Diode. Die Grenzfläche Metall 1–Halbleiter liegt bei $x = 0$, die Grenzfläche Halbleiter–Isolator bei $x = d$ und die Grenzfläche Isolator–Metall 2 bei $x = D$.

Da sich das elektrochemische Potential im organischen Halbleiter (μ_e) an das von Metall 1 anpasst, verändert sich seine relative Lage zu den Grenzorbitale bzw. zum Vakuumniveau. Die Lage des elektrochemischen Potentials im organischen Halbleiter ist durch die Differenz $W_1 - e\Phi$ gegeben, wobei Φ das elektrische Potential und e die Elementarladung darstellt. Die relative Verschiebung des elektrochemischen Potentials äußert sich in einem Ladungsüberschuss, sobald es die Ausläufer der Zustandsdichteverteilungen der Grenzorbitale erreicht. Dieser Ladungsüberschuss beeinflusst wiederum den Verlauf des elektrischen Potentials. Die durch den Kontakt entstandene Raumladungszone erstreckt sich so weit, bis das elektrochemische Potential des Halbleiters wieder eine energetische Position innerhalb der Energielücke erreicht.

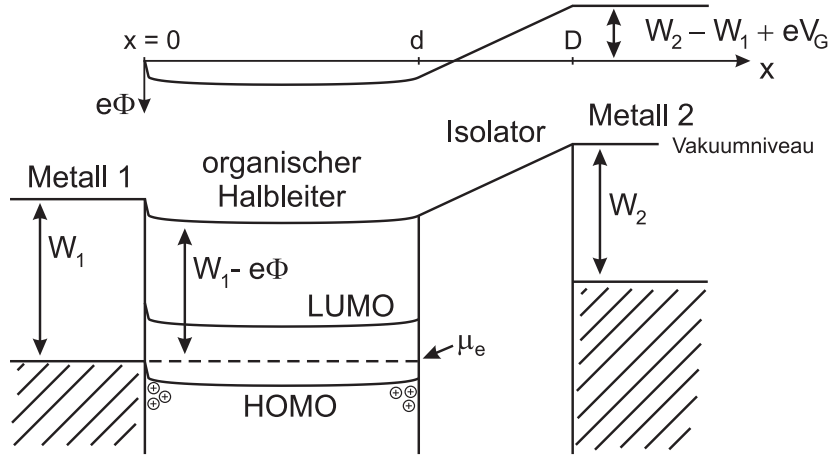


Abbildung 1.4: Potentialverlauf und Energieniveauschema einer MIS-Diode bei Akkumulation ($\frac{1}{e}(W_2 - W_1) + V_G < 0$ V). Φ ist das Potential am Ort x und μ_e das elektrochemische Potential.

Legt man an Metall 2 eine von Null verschiedene Gatespannung an, so ergibt sich an der Grenzfläche zum Isolator ebenfalls eine relative Verschiebung des elektrochemischen Potentials zu den Grenzorbitalen, wobei sich bei negativer Gatespannung ein positiver Ladungsüberschuss (Abbildung 1.4) und bei positiver Gatespannung ein negativer Ladungsüberschuss (Abbildung 1.5) ausbildet.

Da in dem dargestellten Beispiel die Metallelektrode Metall 1 eine positive Raumladung, bzw. einen Überschuss an Löchern innerhalb des Halbleiters verursacht, wird die Anreicherung von Löchern an der Isolatorgrenzfläche bei $\frac{1}{e}(W_2 - W_1) + V_G < 0$ V als Akkumulation und die Anreicherung von Elektronen bei $\frac{1}{e}(W_2 - W_1) + V_G > 0$ V als Inversion bezeichnet. Die Beziehung zwischen Ladungsdichte und Potential innerhalb der MIS-Diode ist durch die Poisson-Gleichung gegeben

$$\frac{\partial^2 \Phi(x, \rho)}{\partial x^2} = -\frac{\rho(x, \Phi)}{\varepsilon_0 \varepsilon_r(x)}, \quad (1.2)$$

wobei $\Phi(x, \rho)$ das Potential als Funktion der Ladungsdichte und $\rho(x, \Phi)$ die Ladungsdichte als Funktion des Potentials an der Stelle x repräsentieren. ε_0 ist die Dielektrizitätskonstante des Vakuums und $\varepsilon_r(x)$ die Dielektrizitätszahl des organischen Halbleiters ($0 < x < d$) bzw. des Isolators ($d < x < D$).

Es handelt sich hierbei um eine implizite Gleichung, für die es keine analytische Lösung gibt. Meist werden zur Lösung der Poisson-Gleichung in organischen Bauelementen Software-Pakete verwendet, die zum Modellieren anorganischer Systeme konzipiert sind [11]. In diesen Programmen ist jedoch die Form der Zustandsdichteverteilung nicht frei wählbar und somit die Implementierung einer Gauß'schen Verteilung nicht möglich.

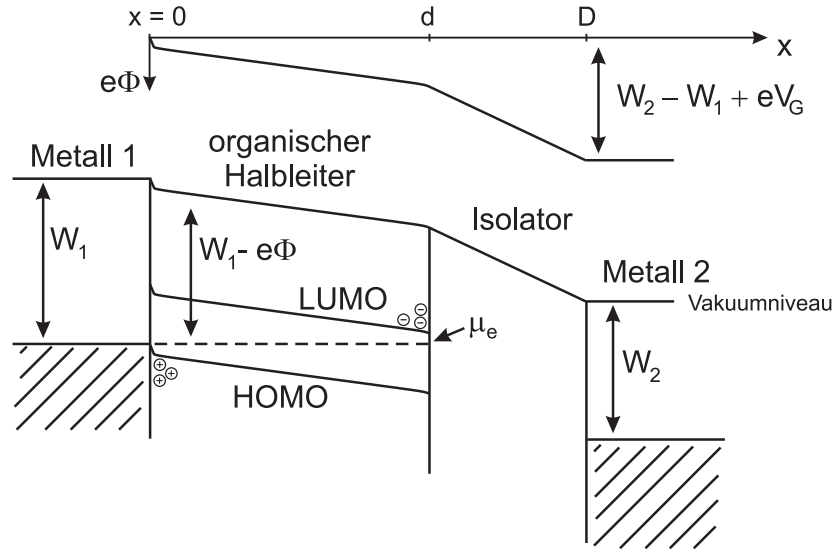


Abbildung 1.5: Potentialverlauf und Energieniveauschema einer MIS-Diode bei Inversion ($\frac{1}{e}(W_2 - W_1) + V_G > 0$ V).

Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Fortran-Programm entwickelt, dass die Implementierung einer beliebigen Zustandsdichte zulässt. Die Lösung der Poisson-Gleichung erfolgt hierbei mithilfe einer Iteration. Ausgehend von einer geeigneten Anfangs-Potentialverteilung $\Phi(x)$ wird zunächst die Ladungsdichteverteilung $\rho(x)$ berechnet. Aus der Ladungsdichteverteilung wird durch Integration der Poisson-Gleichung eine Potentialverteilung berechnet, die zur Bestimmung einer neuen Anfangs-Potentialverteilung verwendet wird. Um die Konvergenz der Iteration zu erzwingen, wird die durch Integration berechnete Potentialverteilung als Störung auf die jeweilige Anfangs-Potentialverteilung angewendet.

Die Ladungsdichte am Ort x innerhalb des organischen Halbleiters ($0 < x < d$) ist gegeben durch

$$\rho(x, \Phi) = -e \int_{-\infty}^{\infty} D(E) [f(E, W_1 - e\Phi(x)) - f(E, \mu)] dE, \quad (1.3)$$

wobei μ das chemische Potential des organischen Halbleiters vor Kontakt darstellt. Innerhalb des Isolators ($d < x < D$) gilt $\rho(x, \Phi) = 0$. Die Integrationsvariable E repräsentiert die Energie und e die Elementarladung. $D(E)$ ist die Zustandsdichteverteilung des organischen Halbleiters, die hier als Gauß-förmig angenommen wird, $f(E, \mu_e)$ ist die Fermi'sche-Verteilungsfunktion. Die beiden Funktionen sind gegeben durch:

$$D(E) = \frac{N}{\sigma\sqrt{2\pi}} \left[\exp\left(-\frac{(E - E_i)^2}{2\sigma^2}\right) + \exp\left(-\frac{(E - E_a)^2}{2\sigma^2}\right) \right], \quad (1.4)$$

$$f(E, \mu_e) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu_e}{k_B T}\right) + 1} . \quad (1.5)$$

N ist hierbei die Zustandsdichte der HOMO- bzw. der LUMO-Zustände, wobei für beide Grenzorbitale die gleiche Zustandsdichte angenommen wird. σ ist die Standardabweichung der energetischen Lage der Zustände, k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Alle Rechnungen, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, sind für Raumtemperatur ($T = 300K$) durchgeführt.

Um aus der somit bestimmten Ladungsdichteverteilung das resultierende Potential mittels der Poisson-Gleichung zu berechnen, werden folgende Integrationsschritte durchgeführt, wobei die Summe $F(x) + F_0$ das elektrische Feld am Ort x darstellt:

$$\frac{1}{\varepsilon_0} \int_0^x \frac{\rho(x)}{\varepsilon_r(x)} dx = F(x) + F_0 , \quad (1.6)$$

$$\int_0^x (F(x) + F_0) dx = \int_0^x F(x) dx + F_0 \cdot x + \Phi_0 = \Phi(x) . \quad (1.7)$$

Die Integrationskonstanten F_0 und Φ_0 sind durch folgende Randbedingungen bestimmt:

$$\Phi(0) = 0 \implies \Phi_0 = 0 , \quad (1.8)$$

$$\Phi(D) = \frac{1}{e} W_2 - \frac{1}{e} W_1 + V_G = V_{eff} \implies F_0 = \frac{1}{D} \left(V_{eff} - \int_0^D F(x) dx \right) . \quad (1.9)$$

Kennt man die Ladungsdichteverteilungen bei hinreichend vielen verschiedenen Gatespannungen, so kann die differentielle Kapazität der MIS-Diode in Abhängigkeit der Gatespannung berechnet werden. Die differentielle Kapazität ist gegeben durch die Änderung der Gesamtladung ΔQ innerhalb des organischen Halbleiters und der Änderung der angelegten Spannung ΔV_G , wobei die Gesamtladung innerhalb der Fläche A durch folgenden Ausdruck gegeben ist.

$$Q = A \int_0^d \rho(x) dx = \varepsilon_0 \varepsilon_r A (F(d) + F_0) . \quad (1.10)$$

Für die differentielle Kapazität ergibt sich schließlich:

$$C(V_G) = \frac{\Delta Q}{\Delta V_G} = \varepsilon_0 \varepsilon_r A \frac{\Delta(F(d) + F_0)}{\Delta V_G} , \quad (1.11)$$

wobei die Änderung der Spannung ΔV_G hinreichend klein gegenüber dem Wertebereich von V_G ist. Da die differentielle Kapazität eine messbare Größe darstellt, ist es möglich,

den theoretisch berechneten Kapazitätsverlauf direkt mit dem Experiment zu vergleichen. In Kapitel 3 wird die experimentelle Charakterisierung einer MIS-Diode auf Basis eines organischen Halbleiters vorgestellt. Durch die Modellierung des realen Bauelements mit der soeben diskutierten Theorie kann ein Zusammenhang zwischen den Messungen an der MIS-Diode und materialspezifischen Größen hergestellt werden, was einen fundamentalen Einblick in die elektronischen Eigenschaften des organischen Halbleiters und seiner Wirkungsweise im Bauelement erlaubt.

1.3 Der organische Feldeffekttransistor (OFET)

In einem OFET wird im Gegensatz zur MIS-Diode eine weitere Metallelektrode verwendet, um zusätzlich zum Gate-Feld der Gateelektrode ein laterales elektrisches Feld an die organische Halbleiterschicht anzulegen. Je nach Stärke des Gate-Feldes werden Ladungsträger im Halbleiter an der Grenzfläche zum Isolator durch den Feldeffekt akkumuliert, die für einen lateralen Ladungstransport zur Verfügung stehen. Die Elektrode, die mit dem Potentialnullpunkt verbunden ist, wird Source (engl.: Quelle) genannt. Die Elektrode, an die die zur Erzeugung des lateralen Feldes benötigte Spannung angelegt wird, bezeichnet man als Drain (engl.: Abfluss). In Abhängigkeit der angelegten Gatespannung ändert sich durch den Feldeffekt der elektrische Widerstand der organischen Halbleiterschicht, womit der Stromfluss zwischen Source und Drain geregelt werden kann. Der Bereich zwischen den beiden Elektroden Source und Drain wird als Transistorkanal bezeichnet. Die Geometrie des Kanals, das heißt seine Länge und Breite, ist entscheidend für die Größe des lateralen Stromflusses.

OFETs sind in die Klasse der Dünnschichttransistoren, kurz TFT (engl.: thin film transistor) einzuordnen, wobei man sie prinzipiell durch folgende zwei Kriterien einteilt:

- Top-Gate \Leftrightarrow Bottom-Gate
- Top-Kontakt \Leftrightarrow Bottom-Kontakt

Die vier sich hieraus ergebenden Konfigurationen von OFETs sind in Abbildung 1.6 dargestellt. Die Wahl der geeigneten Konfiguration richtet sich nach der Verarbeitbarkeit der verwendeten Materialien und nach dem gewünschten Einsatz des OFETs.

Im Folgenden soll die theoretische Berechnung des lateralen Stromflusses in einem OFET vorgestellt werden. Mithilfe des in Abbildung 1.7 dargestellten Ersatzschaltbilds des OFETs kann der Drainstrom I_D (Strom, der durch den Transistorkanal fließt) in Abhängigkeit der angelegten Spannungen V_D (Drainspannung) und V_G (Gatespannung)

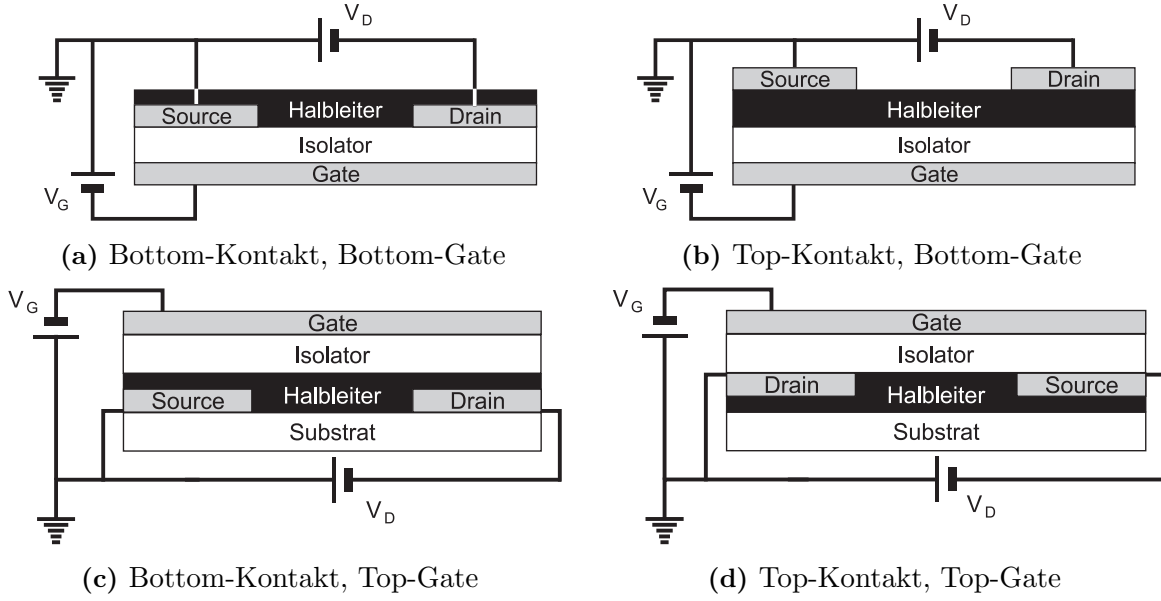


Abbildung 1.6: Gegenüberstellung von vier verschiedenen OFET-Konfigurationen.

berechnet werden [12, 13]. In diesem Modell wird zunächst der Gesamtwiderstand R_{ges} des Transistorkanals berechnet, der als eine Reihenschaltung von differentiellen Widerständen $dR(x)$ beschrieben wird: $R_{ges} = \int_0^L dR(x)$, wobei L die Länge des Transistorkanals ist. Der Drainstrom ergibt sich schließlich über das Ohm'sche Gesetz: $I_D = \frac{V_D}{R_{ges}}$. Der differentielle Widerstand am Ort x im Transistorkanal ergibt sich aus der Transportgleichung für Löcher und Elektronen

$$dR(x) = \frac{dx}{eB(\mu_n \tilde{n}(x) + \mu_p \tilde{p}(x))} , \quad (1.12)$$

wobei e die Elementarladung und B die Kanalbreite ist. Die Ladungsträgerkonzentrationen für Elektronen $\tilde{n}(x)$ und Löcher $\tilde{p}(x)$ im Kanal sind hier als auf eine Einheitsfläche bezogene Größen mit den jeweiligen Ladungsträgerbeweglichkeiten μ_n und μ_p gegeben. Im Halbleiter ist durch den in Abschnitt 1.2 vorgestellten Feldeffekt die Flächenladungsdichte $\tilde{Q}(x)$ am Ort x im Transistorkanal durch die über den Isolator abfallende Spannung $V(x) - V_G$ und die Flächenkapazität \tilde{C} des Isolators gegeben:

$$\tilde{Q}(x) = e(\tilde{p}(x) - \tilde{n}(x)) = \tilde{C}(V(x) - V_G) . \quad (1.13)$$

Für das Potential $V(x)$ gilt:

$$V(x) = V_D \frac{R(x)}{R_{ges}} , \quad \text{wobei} \quad R(x) = \int_0^x \frac{dx}{eB(\mu_n \tilde{n}(x) + \mu_p \tilde{p}(x))} \quad \text{und} \quad R_{ges} = R(L) . \quad (1.14)$$

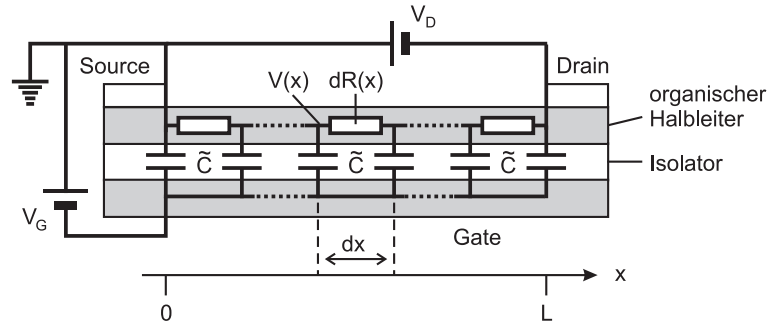


Abbildung 1.7: Ersatzschaltbild eines OFETs zur Modellierung der elektronischen Eigenschaften. $dR(x)$ repräsentiert einen differentiellen Widerstand und $V(x)$ das elektrische Potential am Ort x . Die Flächenkapazität des Gateisolators ist durch \tilde{C} gegeben.

Zur Bestimmung der differentiellen Flächenladungsdichte $d\tilde{Q}(x)$ am Ort x setzt man $V(x)$ aus Gleichung 1.14 in Gleichung 1.13 ein und bildet die erste Ableitung $\frac{d\tilde{Q}(x)}{dx}$. Man erhält:

$$d\tilde{Q}(x) = \frac{\tilde{C}V_D}{R_{ges}} \cdot \frac{dx}{eB(\mu_n\tilde{n}(x) + \mu_p\tilde{p}(x))} . \quad (1.15)$$

Diese Gleichung ist zunächst unterbestimmt und nur dann lösbar, wenn man die Ladungsträgerdichteverteilung von mindestens einer der beiden Ladungsträgersorten kennt oder ein festes Verhältnis zwischen den beiden Ladungsträgerdichten im Transistorkanal vorliegt. Der physikalische Grund für die Unterbestimmtheit der Gleichung liegt darin, dass sowohl Elektronen als auch Löcher am Stromfluss teilnehmen können, die Nettoladung jedoch durch die Differenz der beiden Ladungsträgerdichten gegeben ist. Es ist somit keine eindeutige Korrelation zwischen der Ladungsmenge im Transistorkanal und seinem Widerstand gegeben.

In der Realität ist der Fall, dass beide Ladungsträgersorten an einem Ort vorliegen jedoch sehr unwahrscheinlich, da sie sich aufgrund der Coulomb'schen Wechselwirkung anziehen und mit einer hohen Wahrscheinlichkeit rekombinieren. Unter der Annahme, dass die Koexistenz beider Ladungsträgersorten am gleichen Ort x verboten ist, kann die Gleichung gelöst werden, da man den Transistorkanal in Bereiche, in denen entweder ausschließlich Elektronen- oder Löcherakkumulation vorliegen, einteilen kann. Hierzu ist folgende Fallunterscheidung notwendig:

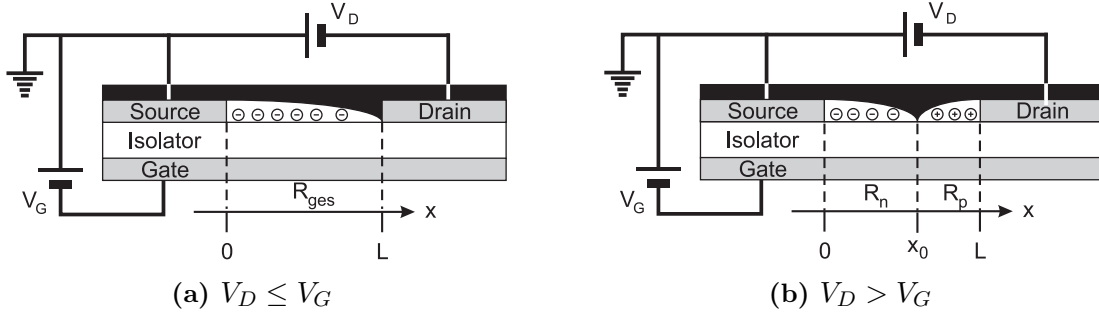


Abbildung 1.8: Ladungsträgerverteilung im Transistorkanal bei positiven Spannungen. Im Fall $V_D > V_G$ ist der Gesamtwiderstand durch die Summe der Teilwiderstände gegeben: $R_{ges} = R_n + R_p$.

- unipolarer Bereich: für $|V_D| \leq |V_G|$ liegt im gesamten Transistorkanal nur eine Ladungsträgersorte vor, bei $V_G < 0$ Löcher und bei $V_G > 0$ Elektronen.
- ambipolarer Bereich: für $|V_D| > |V_G|$ (V_D und V_G mit gleichem Vorzeichen) unterteilt sich der Transistorkanal in zwei Bereiche. Auf der Seite der Sourceelektrode liegt die Ladungsträgersorte aus dem ersten Fall vor und auf der Seite der Drainelektrode die entgegengesetzte Ladungsträgersorte.

In Abbildung 1.8 sind die beiden Fälle schematisch für positive Spannungen (V_D und $V_G > 0$) dargestellt. In Fall (a) befinden sich nur Elektronen im Kanal, wobei die Ladungsträgerkonzentration in Richtung Drainelektrode abnimmt, da das Feld, das über dem Isolator abfällt, an der Drainelektrode am geringsten ist. Im Fall (b) übersteigt das Potential an der Drainelektrode das Potential an der Sourceelektrode, was dazu führt, dass die entgegengesetzte Ladungsträgersorte, in diesem Fall Löcher, akkumuliert werden kann.

Da nach den bisherigen Überlegungen das Potential $V(x)$ im Transistorkanal stetig und monoton verlaufen muss, gibt es in diesem Fall genau einen Ort x_0 , an dem keine Spannung über dem Isolator abfällt. Für diesen Ort gilt: $V(x_0) = V_G$ und somit $\tilde{Q}(x_0) = 0$. Links von x_0 befinden sich ausschließlich Ladungsträger der Sorte 1 und rechts von x_0 ausschließlich Ladungsträger der Sorte 2.

Mithilfe der soeben diskutierten Annahmen kann Gleichung 1.15 gelöst werden. Zunächst wird die Gleichung für den unipolaren Fall ($|V_D| \leq |V_G|$) gelöst. Für die Flächenladungsdichte $\tilde{Q}(x)$ gilt:

$$\tilde{Q}(x) = \begin{cases} -e\tilde{n}(x) & \text{für } V_G > 0 \text{ (Elektronen)} \\ e\tilde{p}(x) & \text{für } V_G < 0 \text{ (Löcher)} \end{cases}, \quad (1.16)$$

Ersetzt man in Gleichung 1.15 die entsprechenden Ladungsträgerkonzentrationen \tilde{n} und \tilde{p} , so erhält man folgende Differentialgleichung für die Ladungsdichte:

$$\tilde{Q}(x)d\tilde{Q} = \begin{cases} -\frac{\tilde{C}}{\mu_n B} \cdot \frac{V_D}{R_{ges}} \cdot dx & \text{für } V_G > 0 \text{ (Elektronen)} \\ \frac{\tilde{C}}{\mu_p B} \cdot \frac{V_D}{R_{ges}} \cdot dx & \text{für } V_G < 0 \text{ (Löcher)} \end{cases} . \quad (1.17)$$

Mit der Randbedingung $\tilde{Q}(0) = \tilde{C}V_G$ ergibt sich für $\tilde{Q}(x)$:

$$\tilde{Q}(x) = \begin{cases} -\sqrt{\tilde{C}^2 V_G^2 - \frac{2\tilde{C}}{\mu_n B} \cdot \frac{V_D}{R_{ges}} \cdot x} & \text{für } V_G > 0 \text{ (Elektronen)} \\ \sqrt{\tilde{C}^2 V_G^2 + \frac{2\tilde{C}}{\mu_p B} \cdot \frac{V_D}{R_{ges}} \cdot x} & \text{für } V_G < 0 \text{ (Löcher)} \end{cases} . \quad (1.18)$$

Für den Gesamtwiderstand erhält man unter der Verwendung der Randbedingung $\tilde{Q}(L) = \tilde{C}(V_D - V_G)$ an der Drainelektrode:

$$R_{ges} = \left| \frac{2L}{\mu_{n/p} \tilde{C} B (V_D - 2V_G)} \right| , \quad (1.19)$$

wobei die Beweglichkeit $\mu_{n/p}$ je nach vorliegender Ladungsträgersorte μ_n oder μ_p ist. Der Ausdruck für R_{ges} gilt ganz allgemein für einen Bereich im Transistorkanal, in dem ausschließlich eine Ladungsträgersorte vorliegt, sofern man die entsprechenden Randbedingungen anpasst.

Für den ambipolaren Fall ($|V_D| > |V_G|$) ergibt sich der Gesamtwiderstand des Transistorkanals durch die Summe der Teilwiderstände: $R_{ges} = R_1 + R_2$ mit den jeweiligen Beweglichkeiten μ_1 und μ_2 . Es gelten folgende Ausdrücke:

$$R_1 = \frac{2x_0}{\mu_1 \tilde{C} B |V_G|} , \quad R_2 = \frac{2(L - x_0)}{\mu_2 \tilde{C} B |V_D - V_G|} , \quad (1.20)$$

wobei im Bereich $x < x_0$ Ladungsträgersorte 1 und im Bereich $x > x_0$ Ladungsträgersorte 2 vorliegt. Da durch beide Teilwiderstände der gleiche Strom fließt gilt:

$$\frac{|V_G|}{R_1} = \frac{|V_D - V_G|}{R_2} . \quad (1.21)$$

Für die Position von x_0 ergibt sich aus Gleichungen 1.20 und 1.21:

$$x_0 = \frac{LV_G^2}{V_G^2 + \frac{\mu_2}{\mu_1} (V_D - V_G)^2} . \quad (1.22)$$

Der Drainstrom ergibt sich nun aus $I_D = \frac{V_D}{R_{ges}}$. Im ambipolaren Fall kann zur Erleichterung der Berechnung der äquivalente Ausdruck $I_D = \frac{V_G}{R_1}$ verwendet werden, da durch

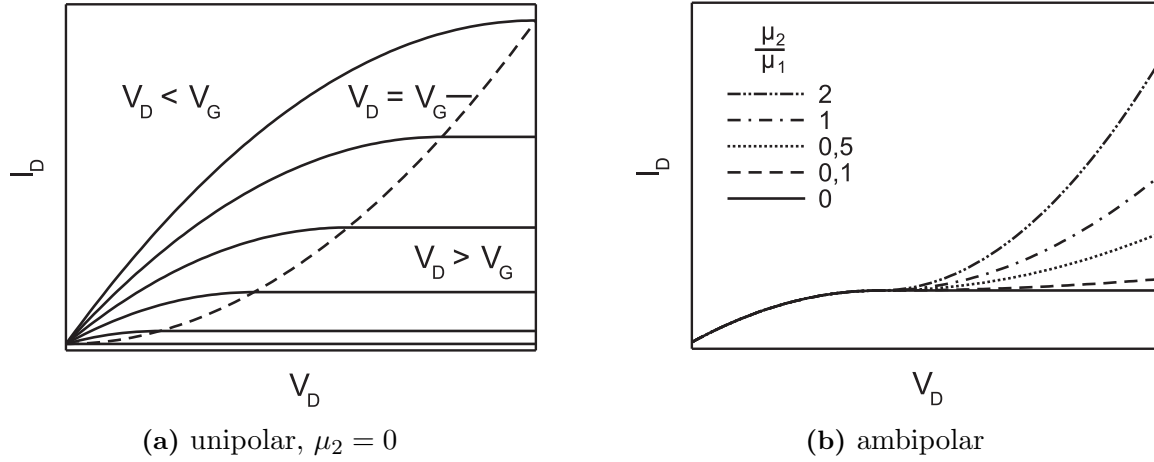


Abbildung 1.9: Theoretische Ausgangskennlinien eines OFETs bei (a) verschiedenen Gatespannungen und (b) bei verschiedenen Beweglichkeitsverhältnissen $\frac{\mu_2}{\mu_1}$.

beide Teilwiderstände der gleiche Strom fließt. Die allgemeine Formel für den Drainstrom lautet schließlich:

$$|I_D| = \frac{\tilde{C}B}{2L} \begin{cases} \mu_1(2V_G - V_D)V_D & \text{für } |V_D| \leq |V_G| \text{ (unipolarer Bereich)} \\ \mu_1 V_G^2 + \mu_2(V_D - V_G)^2 & \text{für } |V_D| > |V_G| \text{ (ambipolarer Bereich)} \end{cases} \quad (1.23)$$

Für $\mu_2 = 0$ entspricht Gleichung 1.23 der für anorganische Feldeffekttransistoren hergeleiteten Shockley-Gleichung [14]. In diesem Fall liegt für $|V_D| > |V_G|$ eine Sättigung des Drainstroms vor, wobei sich der Ort x_0 , an dem die Ladungsträgerkonzentration auf null abfällt, nach Gleichung 1.22 direkt an der Drainelektrode befindet.

In Abbildung 1.9 ist der Drainstrom in Abhängigkeit der Drainspannung für positive Spannungen aufgetragen. Die in dieser Art aufgetragenen Kurven werden als Ausgangskennlinien des OFETs bezeichnet. Die Auftragung des Drainstroms über der Gatespannung wird als Transfer- oder als Eingangskennlinie bezeichnet.

Im unipolaren Fall (Abbildung 1.9(a)) für $\mu_2 = 0$ sind die Ausgangskennlinien für sechs verschiedene Gatespannungen aufgetragen, wobei sich die jeweiligen Werte der Gatespannung immer um den gleichen Betrag voneinander unterscheiden. Es ist zu erkennen, dass bei niedrigen Drainspannungen ein linearer Anstieg des Drainstroms erfolgt, der allmählich abflacht und schließlich für $|V_D| > |V_G|$ in eine Sättigung mündet. Die beiden Bereiche $|V_D| \leq |V_G|$ und $|V_D| > |V_G|$ sind durch eine gestrichelte Linie voneinander getrennt.

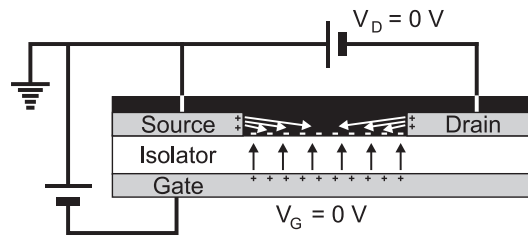


Abbildung 1.10: Elektrische Felder bei elektrostatischer Aufladung der Isolatorgrenzfläche und neutralem organischen Halbleiter.

Im ambipolaren Fall (Abbildung 1.9(b)) für $\mu_1 > 0$ und $\mu_2 > 0$ sind mehrere Ausgangskennlinien bei konstanter Gatespannung aber unterschiedlichen Beweglichkeitsverhältnissen $\frac{\mu_2}{\mu_1}$ dargestellt. Sobald man einen Ladungstransport der zweiten Ladungsträgersorte erlaubt, findet anstelle der Sättigung ein quadratischer Anstieg des Drainstroms statt. Das Verhältnis der beiden Ladungsträgerbeweglichkeiten ist ausschlaggebend dafür, wie stark dieser erneute Anstieg ausfällt.

Um nun mit diesem Modell ein reales Bauelement zu modellieren, ist es erforderlich, eine effektive Gatespannung anzunehmen. In einem realen OFET können bei $V_G = 0\text{ V}$ und $V_D = 0\text{ V}$ aufgrund von Dotierung oder von Grenzflächeneffekten wie z.B. Grenzflächendipole schon freie Ladungsträger zur Verfügung stehen, was einer Erhöhung der effektiven Gatespannung entspricht. Oder es stehen aufgrund von Fallen erst ab einer bestimmten Ladungsträgerkonzentration freie Ladungsträger für den Transport zur Verfügung, was einer Erniedrigung der effektiven Gatespannung entspricht.

Eine Veränderung der effektiven Gatespannung kann durch eine elektrostatische Aufladung der Isolatorgrenzfläche beschrieben werden. In Abbildung 1.10 sind die elektrischen Felder, die aufgrund einer negativ aufgeladenen Isolatorgrenzfläche unter Annahme eines neutralen organischen Halbleiters entstehen, schematisch dargestellt. Der hier gezeigte Fall entspricht einer effektiven Erniedrigung der Gatespannung, das heißt, bei $V_G = 0\text{ V}$ wird aufgrund des elektrischen Feldes zwischen den Elektroden und dem Kanal bereits eine Akkumulation von Löchern stattfinden. Die Anreicherung von Elektronen kann hingegen erst bei $V_G > 0\text{ V}$ erfolgen, da das elektrische Feld zwischen Elektroden und Kanal erst durch Erhöhen der Gatespannung überwunden werden muss. Da für Elektronen und Löcher unterschiedliche Grenzflächeneffekte vorliegen können, ist zu beachten, dass die Beschreibung der effektiven Gatespannung durch elektrostatische Aufladung jeweils nur für eine Ladungsträgersorte gilt.

Diese realistischen Bedingungen kann man durch Einführen der so genannten Schwellspannung V_{th} (engl.: threshold voltage) in das Transistor-Modell integrieren. V_G ist im

Folgenden jeweils durch den Ausdruck $V_G - V_{th}$ zu ersetzen, wobei für beide Ladungsträgersorten eine unterschiedliche Schwellspannung ($V_{th,n}$ für Elektronen und $V_{th,p}$ für Löcher) vorliegen kann.

Hinsichtlich der Forderung, dass eine hohe Rekombinationswahrscheinlichkeit zwischen Elektronen und Löchern herrscht und somit die Koexistenz beider Ladungsträgersorten an einem Ort verboten ist, muss für die beiden Schwellspannungen folgende Beziehung gelten: $V_{th,n} \geq V_{th,p}$. Hieraus ergeben sich nun prinzipiell drei Bereiche, die hier für den Fall von positiven Drainspannungen $V_D > 0$ aufgelistet sind:

$$(1) \text{ unipolarer Bereich: } V_D \leq V_G - V_{th,n}$$

$$(2) \text{ Sättigung: } V_G - V_{th,n} \leq V_D < V_G - V_{th,p}$$

$$(3) \text{ ambipolarer Bereich: } V_G - V_{th,p} \leq V_D$$

Der unipolare Bereich (1) wird, um Verwechslungen zu vermeiden, auch als Anlaufbereich bezeichnet, da im Sättigungsbereich (2) ebenfalls unipolarer Ladungstransport vorliegt. Der Drainstrom bei positiven Drainspannungen genügt nun folgenden Ausdrücken für die drei Bereiche:

$$I_D = \frac{\tilde{C}B}{2L} \begin{cases} \mu_n[2(V_G - V_{th,n}) - V_D]V_D & (1) \\ \mu_n(V_G - V_{th,n})^2 \cdot \Theta(V_G - V_{th,n}) & (2) \\ \mu_n(V_G - V_{th,n})^2 \cdot \Theta(V_G - V_{th,n}) + \mu_p[V_D - (V_G - V_{th,p})]^2 & (3) \end{cases} \quad (1.24)$$

$\Theta(x)$ ist hierbei die Heaviside-Stufenfunktion, die in folgender Weise abschnittsweise definiert ist: $\Theta(x) = 0$ für $x < 0$ und $\Theta(x) = 1$ für $x \geq 0$. Da es sich bei der hier vorgestellten Berechnung der OFET-Kennlinien um ein symmetrisches Problem handelt, lässt sich der Drainstrom bei negativen Spannungen durch äquivalente Ausdrücke für die drei Bereiche beschreiben.

Das hier vorgestellte Modell wird in den folgenden Kapiteln dieser Arbeit zur Auswertung der experimentell bestimmten Transistorkennlinien verwendet. Durch Anpassung des Modells an Messdaten können für die jeweiligen OFETs die Kenngrößen Schwellspannung und Ladungsträgerbeweglichkeit bestimmt werden.

1.4 Komplementäre Schaltungen

Im Hinblick auf ihre Anwendung können OFETs als Grundbausteine für eine Vielzahl von elektronischen Schaltkreisen eingesetzt werden. In der konventionellen Elektronik

werden CMOS-Schaltkreise (engl.: complementary metal oxide semiconductor) aufgrund ihrer niedrigen Verlustleistungen und ihrer hohen Stabilität gegenüber Bauelementtoleranzen bevorzugt eingesetzt. Zur Realisierung eines CMOS-Schaltkreises werden sowohl n- als auch p-Kanal FETs benötigt, die sich unter Verwendung eines geeignet dotierten anorganischen Halbleitermaterials realisieren lassen. Diese dotierten Halbleiter weisen vergleichbare physikalische Eigenschaften für Elektronenleitung und Löcherleitung auf, wodurch sie für eine Kombination von Bauelementen mit unterschiedlichen Polaritäten einsetzbar sind.

Die meisten organischen Halbleiter eignen sich jedoch nur für den Transport einer Ladungsträgersorte, bzw. die Eigenschaften des Elektronen- und Lochtransports unterscheiden sich sehr stark [15]. Aus diesem Grund war es bisher nicht möglich, komplementäre (CMOS-) Schaltungen, d.h. p- und n-Kanal OFETs, unter Verwendung eines einzigen organischen Halbleitermaterials zu realisieren. Verbreitet ist daher der Einsatz von zwei unterschiedlichen Halbleitermaterialien [16–18] oder die Verwendung einer Mischung bzw. eines Netzwerkes zweier Halbleitermaterialien [19,20]. Im ersten Fall können zwar CMOS-Schaltungen aufgebaut werden, jedoch ist aufgrund des Einsatzes verschiedener Halbleitermaterialien die Möglichkeit der Integration eingeschränkt. Im zweiten Fall handelt es sich bei den Grundbausteinen der Schaltung um ambipolare OFETs, in denen sowohl Elektronen- als auch Löcherleitung stattfinden kann. Dieses schränkt den Vorteil der niedrigen Verlustleistungen einer CMOS-Schaltung ein, da diese Transistoren im Betrieb nicht vollständig sperren.

Im Folgenden soll das Konzept der CMOS-Technologie und die Vorteile gegenüber unipolarer Schaltungen anhand eines Inverters erläutert werden. Der Inverter repräsentiert ein Nicht-Gatter (engl.: not-gate) und stellt somit das Basiselement fast aller logischen Schaltkreise dar. In Abbildung 1.11 sind die Schaltbilder eines unipolaren Inverters (a) und eines CMOS-Inverters (b) vergleichend gegenübergestellt. Der gezeigte unipolare Inverter besteht aus einer Reihenschaltung eines p-Kanal FETs und eines Widerstands R . Der FET ist mit der positiven Versorgungsspannung verbunden, der Widerstand mit dem Potentialnullpunkt (Masse). Die Gateelektrode des Transistors stellt den Eingang der Schaltung (V_{ein}) und die Verbindung zwischen Transistor und Widerstand den Ausgang der Schaltung (V_{aus}) dar. Da der in dieser Inverterschaltung eingesetzte FET mit der Versorgungsspannung verbunden ist, entsprechen Eingangsspannungen, die kleiner als die Versorgungsspannung sind, relativ gesehen einer negativen Gatespannung.

Für die Funktion der Schaltung ergibt sich nun folgendes Bild: Entspricht die Eingangsspannung der Versorgungsspannung, so ist der p-Kanal FET geschlossen. Am Ausgang ergibt sich aufgrund der Verbindung mit dem Potentialnullpunkt über den Wider-

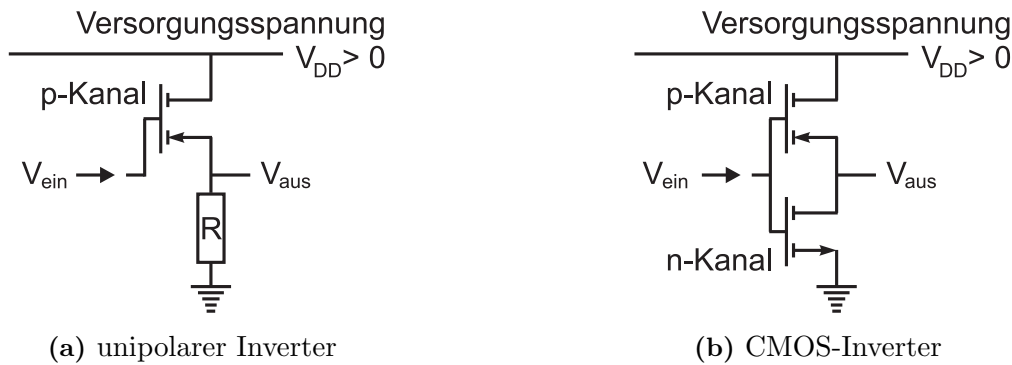


Abbildung 1.11: Gegenüberstellung eines unipolaren (a) und eines CMOS-Inverters (b).

stand R eine Spannung von $V_{aus} = 0$ V. Legt man hingegen am Eingang 0 V an, so ist der p-Kanal FET geöffnet, wobei sein Widerstand klein gegenüber dem Widerstand R ist. In diesem Fall entspricht die Schaltung einem Spannungsteiler, der aufgrund des stark asymmetrischen Widerstandsverhältnisses nahezu die volle Versorgungsspannung am Ausgang liefert.

Beschreibt man diese Schaltung als logisches Bauelement, so entspricht die Versorgungsspannung einer 1 und der Potentialnullpunkt einer 0. Eine 1 am Eingang erzeugt eine 0 am Ausgang und umgekehrt, woraus sich die Bezeichnung Inverter bzw. Not-Gate begründet.

Der unipolare Inverter hat jedoch technologisch gesehen zwei entscheidende Nachteile: Erstens ist die Geschwindigkeit des Schaltvorgangs von 1 nach 0 (V_{aus}) durch die RC -Zeitkonstante ($\tau = RC$) begrenzt. Die Kapazität C entspricht hierbei der Summe der Kapazität des FETs und der Eingangskapazität einer nachfolgenden Inverterstufe. Zweitens fließt im logischen Zustand 1 ein konstanter Verluststrom von der Versorgungsspannung zur Masse, da sowohl der Transistor als auch der Widerstand R leitend sind. Wählt man einen größeren Widerstand R , so kann man zwar das Problem der Verlustleistung minimieren, vergrößert jedoch gleichzeitig die RC -Zeitkonstante und damit die Schaltzeit.

Diese beiden Probleme lassen sich unter Verwendung einer CMOS-Schaltung beheben. Der CMOS-Inverter besteht, wie in Abbildung 1.11(b) dargestellt, aus einer Reihenschaltung eines p- und eines n-Kanal FETs. Legt man am Eingang beider Transistoren die Versorgungsspannung an, so ist der p-Kanal geschlossen und der n-Kanal geöffnet. Der Ausgang ist über den offenen n-Kanal mit dem Potentialnullpunkt verbunden, das heißt, die 1 am Eingang erzeugt eine 0 am Ausgang. Im umgekehrten Fall, wenn man am Eingang 0 V anlegt, ist der p-Kanal geöffnet aber der n-Kanal geschlossen. Der Ausgang

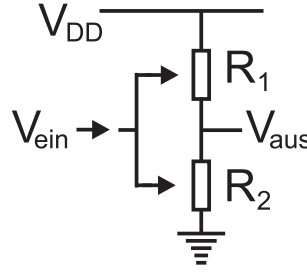


Abbildung 1.12: Allgemeines Ersatzschaltbild eines CMOS-Inverters als Spannungsteiler.

ist über den offenen p-Kanal mit der Versorgungsspannung verbunden, das heißt, eine 0 am Eingang erzeugt eine 1 am Ausgang.

In dieser Schaltung fließt in keinem der beiden logischen Zustände ein konstanter Strom von der Versorgungsspannung zur Masse, da mindestens einer der beiden FETs sperrt. Außerdem ist die Schaltzeit im Vergleich zum unipolaren Inverter wesentlich geringer, da der jeweils offene Transistor einem kleineren R entspricht und somit ein schnelleres Abfließen der überschüssigen Ladung am Ausgang erlaubt.

Mithilfe des in Abschnitt 1.3 vorgestellten Transistormodells kann die Transferkennlinie des CMOS-Inverters, das heißt, die Ausgangsspannung V_{aus} als Funktion der Eingangsspannung V_{ein} analytisch berechnet werden. Der CMOS-Inverter stellt einen Spannungsteiler dar, dessen Ausgangsspannung durch den Ausdruck

$$V_{aus} = V_{DD} \frac{R_2}{R_1 + R_2} \quad (1.25)$$

gegeben ist, wobei R_1 und R_2 wie in Abbildung 1.12 gezeigt, die Widerstände der beiden Transistoren darstellen. Für den durch R_1 repräsentierten Transistor werden zur Berechnung des Widerstands folgende Substitutionen vorgenommen: $V_G = V_{DD} - V_{ein}$ und $V_D = V_{DD} - V_{aus}$. Für R_2 gilt: $V_G = V_{ein}$ und $V_D = V_{aus}$. Zur Vereinfachung der Fallunterscheidungen beziehen sich die folgenden Rechnungen auf einen mit positiver Versorgungsspannung betriebenen CMOS-Inverter, wobei R_1 einen p-Kanal FET und R_2 einen n-Kanal FET darstellen. Für die beiden Widerstände ergibt sich nun:

$$R_1 = \frac{2L}{\tilde{C}B\mu_p} \left\{ \begin{array}{ll} \frac{1}{V_{DD}-2(V_{ein}+V_{th,p})+V_{aus}} & \text{für } V_{ein} + V_{th,p} \leq V_{aus} \quad (\text{Anlauf}) \\ \frac{V_{DD}-V_{aus}}{(V_{DD}-V_{ein}+V_{th,p})^2} & \text{für } V_{ein} + V_{th,p} > V_{aus} \quad (\text{Sättigung}) \end{array} \right. , \quad (1.26)$$

$$R_2 = \frac{2L}{\tilde{C}B\mu_n} \left\{ \begin{array}{ll} \frac{V_{aus}}{(V_{ein}-V_{th,n})^2} & \text{für } V_{ein} - V_{th,n} \leq V_{aus} \quad (\text{Sättigung}) \\ \frac{1}{2(V_{ein}-V_{th,n})-V_{aus}} & \text{für } V_{ein} - V_{th,n} > V_{aus} \quad (\text{Anlauf}) \end{array} \right. \quad (1.27)$$

Hierbei ist anzumerken, dass die Summe der beiden Schwellspannungen $(-V_{th,p}) + V_{th,n}$ kleiner als die Versorgungsspannung V_{DD} sein muss, um eine definierte Funktion für die Transferkennlinie des CMOS-Inverters zu erhalten. Da beide Transistoren unterschiedliche Schwellspannungen aufweisen können, sind insgesamt vier Fälle zu berücksichtigen, wovon innerhalb einer Transferkennlinie maximal drei Fälle auftreten können: (1) beide FETs arbeiten im Anlaufbereich, (2) beide FETs arbeiten im Sättigungsbereich, (3 und 4) einer von beiden FETs arbeitet im Anlaufbereich während der jeweils andere FET im Sättigungsbereich arbeitet.

Zunächst wird die Lösung von Gleichung 1.25 für den Spezialfall, dass beide Schwellspannungen Null sind, diskutiert. Dieser Fall zeichnet sich dadurch aus, dass während des Betriebs des CMOS-Inverters immer einer der FETs im Sättigungsbereich arbeitet, während der andere im Anlaufbereich arbeitet. Unter der Annahme, dass die Geometrie der beiden Transistoren identisch ist und sie sich nur durch unterschiedliche Beweglichkeiten μ_p und μ_n auszeichnen, ergibt sich folgende abschnittsweise definierte Funktion für die Ausgangsspannung:

$$V_{aus} = \left\{ \begin{array}{ll} V_{ein} + \sqrt{V_{DD}^2 - 2V_{DD}V_{ein} + (1 - \frac{\mu_n}{\mu_p})(V_{ein})^2} & \text{für } V_{ein} \leq V_{aus} \\ V_{ein} - \sqrt{-V_{DD}^2 + 2V_{DD}V_{ein} + (1 - \frac{\mu_p}{\mu_n})(V_{DD} - V_{ein})^2} & \text{für } V_{ein} > V_{aus} \end{array} \right. \quad (1.28)$$

In Abbildung 1.13 sind für diesen Fall die Transferkennlinien eines n- und eines p-Kanal FETs und die daraus resultierende Transferkennlinie des aus diesen FETs bestehenden CMOS-Inverters aufgetragen. Die entsprechende Belegung der Kontakte der Bauelemente ist jeweils neben den Graphen als Ersatzschaltbild dargestellt. Die Ladungsträgerbeweglichkeiten μ_n und μ_p und die Geometrie der beiden FETs sind hier als gleich groß angenommen, wobei der Schaltvorgang des Inverters exakt bei der Spannung stattfindet, bei der die Ströme in den Transferkennlinien der FETs identisch sind.

Die Steigung der Transferkennlinie im Übergangsbereich wird als Verstärkungsfaktor G (engl.: Gain) bezeichnet, da eine Änderung der Eingangsspannung eine um den Faktor

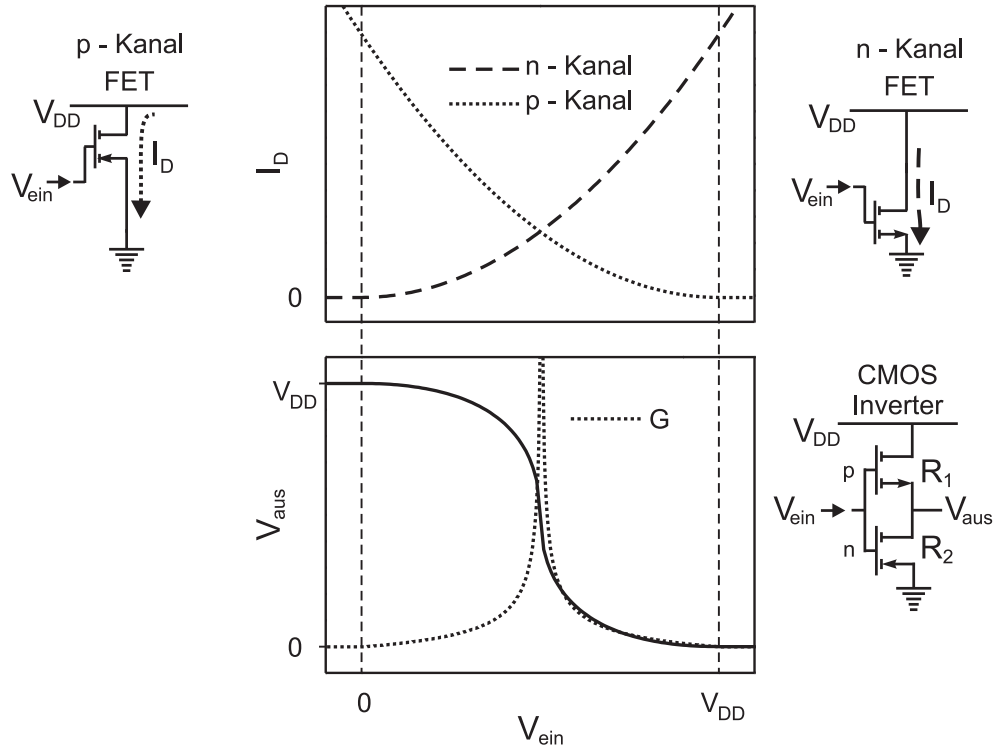


Abbildung 1.13: Theoretische Transferkennlinien eines p-Kanal und eines n-Kanal FETs bei gleicher Versorgungsspannung $V_{DD} > 0$ (oberer Graph) und die daraus berechnete Transferkennlinie eines aus diesen Transistoren realisierten CMOS-Inverters. Die Ladungsträgerbeweglichkeiten μ_n und μ_p und die Geometrie der beiden Transistoren sind hier als gleich groß angenommen.

G größere Änderung der Ausgangsspannung zur Folge hat. Der Verstärkungsfaktor G ist als gestrichelte Linie dargestellt. Für G ergibt sich folgender Ausdruck:

$$G(V_{ein}) = \left| \frac{\partial V_{aus}}{\partial V_{ein}} \right|_{V_{ein}} = \begin{cases} \left| 1 - \frac{V_{DD} - V_{ein}(1 - \frac{\mu_n}{\mu_p})}{\sqrt{V_{DD}^2 - 2V_{DD}V_{ein} + (1 - \frac{\mu_n}{\mu_p})(V_{ein})^2}} \right| & \text{für } V_{ein} \leq V_{aus} \\ \left| 1 - \frac{V_{DD}(\frac{\mu_p}{\mu_n}) + V_{ein}(1 - \frac{\mu_p}{\mu_n})}{\sqrt{-V_{DD}^2 + 2V_{DD}V_{ein} + (1 - \frac{\mu_p}{\mu_n})(V_{DD} - V_{ein})^2}} \right| & \text{für } V_{ein} > V_{aus} \end{cases} \quad (1.29)$$

Unabhängig vom Verhältnis der beiden Beweglichkeiten μ_p und μ_n gilt für den Verstärkungsfaktor: $G(V_{ein} \rightarrow V_{aus}) = \infty$, das heißt, die Transferkennlinie verläuft direkt im Übergangsbereich unendlich steil.

Die vollständige Berechnung der Transferkennlinien des Inverters zeigt, dass die Werte der beiden Schwellspannungen $V_{th,n}$ und $V_{th,p}$ im Gegensatz zum Verhältnis der Beweglichkeiten einen entscheidenden Einfluss auf den Verstärkungsfaktor haben. Dieser Aspekt soll im Folgenden qualitativ diskutiert werden. Für $V_{th,n} \geq V_{th,p}$ arbeiten beide FETs im Übergangsbereich des Inverters in der Sättigung. Hieraus ergibt sich ein steilerer Kurvenverlauf im Übergangsbereich. Für den Verstärkungsfaktor bedeutet dies, dass er ebenfalls steiler verläuft und weiterhin gilt: $G(V_{ein} \rightarrow V_{aus}) = \infty$. In der Praxis werden für den Verstärkungsfaktor jedoch nur Werte ≤ 100 gemessen, da $G = \infty$ mathematisch nur für einen Punkt der Transferkennlinie gilt. Für $V_{th,n} < V_{th,p}$ arbeiten beide FETs im Anlaufbereich. Die Transferkennlinie des Inverters verläuft in diesem Fall im Übergangsbereich flacher und besitzt stets eine endliche Steigung. Der Verstärkungsfaktor nimmt folglich niedrigere Werte an, und weist einen verbreiterten Kurvenverlauf auf. Für $(-V_{th,n}) + V_{th,p} \geq V_{DD}$ fällt der Verstärkungsfaktor sogar auf Werte unter 1 ab, das heißt, es findet keine Verstärkung mehr statt. Um die optimale Funktion eines CMOS-Inverters in einer elektronischen Schaltung zu erreichen, ist es daher wünschenswert, die Schwellspannung eines FETs gezielt einstellen zu können.

Im Rahmen dieser Arbeit wird aufgrund der technologischen Relevanz von komplementären Schaltkreisen das Ziel verfolgt einen organischen CMOS-Inverter basierend auf einem einzigen Transportmaterial zu realisieren. Hierzu sind zwei Hürden zu nehmen. Zum Ersten wird ein ambipolares Material, das für Elektronen und Löchertransport eine vergleichbare Ladungsträgerbeweglichkeit zeigt, benötigt. Zweitens muss der OFET-Aufbau in der Weise modifiziert werden können, dass es möglich ist, einen unipolaren n-Kanal sowie einen unipolaren p-Kanal aufzubauen.

Im Verlauf dieser Arbeit wird zunächst der Feldeffekt anhand eines Modellsystems charakterisiert, woraufhin auf die Untersuchung von Löcher- und Elektronenakkumulation im einzelnen eingegangen wird. Die sich hieraus ergebenden Erkenntnisse werden schließlich im Hinblick auf die Realisierung eines CMOS-Inverters und weiterer Bauelemente auf Basis von ambipolaren organischen Halbleitern zur Anwendung gebracht.

Kapitel 2

Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel wird der organische Halbleiter Pentacen und seine Verarbeitung vorgestellt. Danach wird die Herstellung der Proben, die in den folgenden Kapiteln zur Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften des organischen Halbleiters verwendet werden, beschrieben. Schließlich werden die zur Charakterisierung angewendeten Messmethoden diskutiert.

2.1 Der organische Halbleiter Pentacen

Zur Herstellung von OFETs werden Materialien, die zur Kristallisation neigen, bevorzugt eingesetzt. Im Vergleich zu amorphen Festkörpern besitzen polykristalline organische Halbleiter eine höhere Ladungsträgerbeweglichkeit. In dieser Arbeit wird Pentacen als Vertreter der kleinen Moleküle verwendet. Die Strukturformel ist in Abbildung 2.1 abgebildet.

Pentacen (Abbildung 2.1) gehört in die Klasse der Oligoacene und verfügt über eine lineare und planare Anordnung von Phenylringen. Der energetische Abstand der Grenzorbitale ist bei Pentacen aufgrund seiner größeren linearen Ausdehnung geringer als bei den beiden verwandten Oligoacenen Tetracen und Antracen, die aus vier bzw. drei linear angeordneten Phenylringen bestehen. Die Elektronenaffinität und die Ionisierungsenergie von Pentacen betragen $E_a = 2,87 \text{ eV}$ und $E_i = 5,07 \text{ eV}$, woraus sich eine Energielücke zwischen HOMO und LUMO von $2,20 \text{ eV}$ ergibt [21].

Die Materialien, die zur Klasse der kleinen Moleküle gehören, und somit auch Pentacen lassen sich sublimieren und mittels Abscheidung aus der Gasphase zu dünnen Schichten verarbeiten. Pentacen, das durch thermisches Verdampfen im Hochvakuum abgeschieden wird, weist im Festkörper eine polykristalline Phase auf [22, 23]. Die Morphologie der resultierenden Schicht sowie ihre elektronischen Eigenschaften hängen stark von der

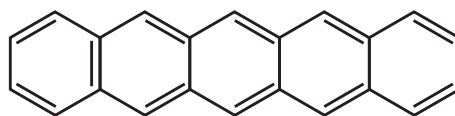


Abbildung 2.1: Strukturformel von Pentacen

Substratoberfläche, der Reinheit des Ausgangsmaterials sowie der Wahl der Abscheidungsparameter Wachstumsrate, Substrattemperatur und Umgebungsdruck ab [23].

Das in dieser Arbeit verwendete Pentacen wurde von der Firma Sigma-Aldrich bezogen. Vor dem Einsatz wurde das Material mittels Gradientensublimation aufgereinigt. Dieser Vorgang fand in einem Rohrofen statt, an dem man einen Temperaturgradienten entlang der Röhre einstellen konnte. Im Rohrofen befand sich eine 75 cm lange Glasröhre, die an der Stelle, an der das Ausgangsmaterial eingebracht wurde, auf eine maximale Temperatur von 260 °C erhitzt wurde. Die Temperatur nahm über eine Strecke von 50 cm kontinuierlich bis auf Raumtemperatur ab. Die Sublimation wurde unter einem Ar/H₂-Gasfluss bei einem Druck von 0,7 mbar durchgeführt, um eine Vorzugsrichtung der Sublimation zu erreichen. Das Material, das im Bereich der höchsten Temperaturen (< 260 °C) an der Glasröhre kondensierte (ca. 80% des Ausgangsmaterials), stellte hierbei die Ausbeute dar. Der Aufreinigungsvorgang wurde für eine Materialcharge (1 g) zweimal aufeinander folgend durchgeführt, bevor das Pentacen zur Herstellung von Proben verwendet wurde.

2.2 Probenpräparation

Die zur Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften des organischen Halbleiters verwendeten Bauelemente wurden sämtlich auf hoch dotierten Silizium-Substraten mit thermisch aufgewachsener SiO₂-Schicht aufgebaut. Da Silizium bei hinreichender Dotierung metallische Eigenschaften besitzt, kann es für die auf diesen Substraten aufgebauten MIS-Dioden und OFETs als Gateelektrode eingesetzt werden.

Die Substrate der in den Kapiteln 3 und 4 verwendeten MIS-Dioden wurden an der TU Darmstadt im Fachbereich Elektrotechnik in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Schwalke hergestellt. Für den Aufbau der MIS-Dioden wurden p-dotierte Si-Scheiben verwendet, auf die eine 90 nm dicke Oxidschicht thermisch aufgewachsen wurde. Um eine für dynamische Messungen hinreichende Kontaktierung des Siliziums (Gatekontakt) zu ermöglichen, wurden kleine Flächen (ca. 5 mm²) des SiO₂ entfernt und an diesen Stellen 100 nm Aluminium aufgedampft.

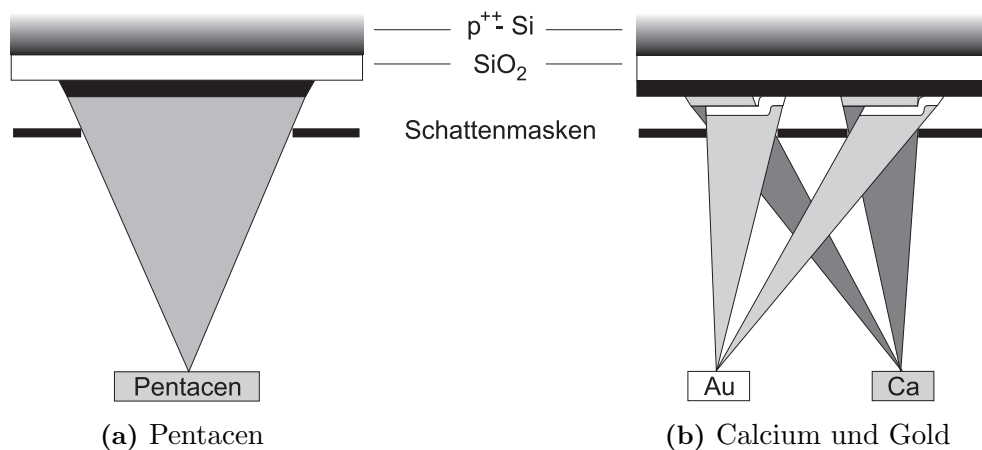


Abbildung 2.2: Aufdampfprozess für (a) den organischen Halbleiter und für (b) die Metallelektroden.

Die im übrigen Teil der Arbeit verwendeten Substrate wurden von der Firma Chempur (Karlsruhe) bezogen. Diese Substrate wurden mit einer 200 nm dicken thermisch gewachsenen SiO_2 -Schicht und mit einer 100 nm dicken Aluminiumbeschichtung der Rückseite zur Verbesserung des Gatekontakts geliefert.

Im Folgenden soll die Herstellung der OFETs und MIS-Dioden auf Basis von Pentacen vorgestellt werden. Der organische Halbleiter sowie die Metallelektroden wurden mithilfe einer Balzers Dünnschicht-Depositionsanlage, die über zwei Kammern und ein Probentransfersystem verfügt, durchgeführt. Detaillierte Beschreibungen und die Funktionsweise dieser Anlage sind in vorangegangenen Dissertationen ausgeführt [8, 24, 25].

Die Herstellung der Proben soll hier schematisch erklärt werden. In Abbildung 2.2 ist jeweils ein Aufdampfprozess für den organischen Halbleiter (a) und für die Metallelektroden (b) dargestellt. Die Deposition der Schichten erfolgte bei einem Druck von $\leq 10^{-6}$ mbar. Der Abstand der Proben von der Sublimationsquelle betrug ca. 20 cm. Als Sublimationsquelle für Pentacen wurde ein Quarztiegel verwendet, der sich in einem elektrisch geheizten Halter aus Molybdän befand. Die beiden verwendeten Metalle Gold und Calcium wurden jeweils aus einem Wolfram- und einem Molybdänschiffchen verdampft. Die laterale Struktur der auf dem Substrat abgeschiedenen Schichten wurde mithilfe von Schattenmasken vorgegeben.

Im Fall der MIS-Diode wurden die Pentacenschicht und die Metallschicht unter Verwendung der gleichen Maske aufgebracht, um eine definierte Fläche zu erhalten. Für die Herstellung der OFETs wurden zwei unterschiedliche Masken zur Verdampfung des organischen Halbleiters und der Metallelektroden verwendet. Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen an OFETs beziehen sich alle auf die Top-Kontakt Konfigu-

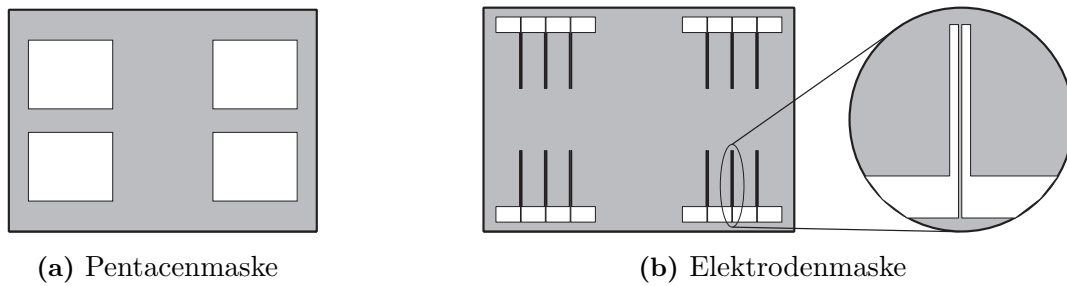


Abbildung 2.3: Verwendete Masken.

ration, das heißt, die Abscheidung der Pentacenschicht erfolgte in einem ersten Schritt, bevor die Metallelektroden aufgebracht wurden.

In Abbildung 2.2(b) ist eine aufeinander folgende Abscheidung von zwei verschiedenen Metallschichten auf einer Pentacenschicht dargestellt. Diese Abbildung zeigt, dass die beschichtete Fläche einem Schattenwurf der Maske entspricht und somit der Ort der Beschichtung vom Ort der Quelle und dem Abstand der Maske von der Probe abhängt. Der Schattenwurf konnte ausgenutzt werden, um wie in Abbildung 2.2(b) gezeigt, die Abscheidung zweier verschiedener Metalle zu realisieren, wobei deren Flächen um einen bestimmten Abstand gegeneinander verschoben werden konnten. Die Größe der Verschiebung konnte im Bereich von einigen μm eingestellt werden, indem man den Abstand der Maske von der Probe variierte. Diese Technik wurde im Zusammenhang mit der Realisierung eines ambipolaren OFETs, der in Abschnitt 6.2 vorgestellt wird, eingesetzt. Die hier verwendete Strukturierungsmethode stellt insofern eine Vereinfachung zu bisherigen Methoden dar, dass zwei verschiedene Metallkontakte in einem lateralen Abstand unter $100\ \mu\text{m}$ ohne relatives Verschieben der Maske zur Probe realisiert werden können [26].

In Abbildung 2.3 sind die verwendeten Masken für die Herstellung der OFETs in originalgetreuen Längenverhältnissen dargestellt. Die Maske für die Beschichtung von Pentacen wurde aus einer $150\ \mu\text{m}$ dicken Kapton-Folie der Firma Goodfellow hergestellt, indem die gewünschten Flächen mit einem Messer ausgeschnitten wurden. Die Maske zur Deposition der Metallelektroden wurde von der Firma CADiLAC-Laser aus einem $100\ \mu\text{m}$ dicken Edelstahlblech durch Laser-Schneiden hergestellt. Die äußere Abmessung der Masken beträgt $36 \times 50\ \text{mm}^2$. Mithilfe dieser Masken konnten in einem Bedampfungsprozess vier Si-Substrate der Abmessung $17 \times 17\ \text{mm}^2$ gleichzeitig beschichtet werden, wobei der Abstand zwischen Probe und Maske mithilfe von Polymerfolien verschiedener Dicke eingestellt werden konnte. Im Fall der Elektrodenmaske (Abbildung 2.3(b)) ist für ein Paar Elektroden rechts eine Vergrößerung mit horizontaler Streckung dargestellt.

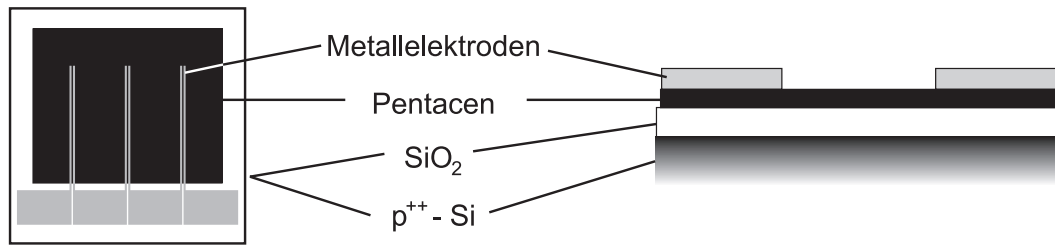


Abbildung 2.4: Prinzipieller Aufbau der OFETs

Die resultierende laterale Struktur, sowie ein Querschnitt einer so hergestellten Probe sind in Abbildung 2.4 dargestellt. Auf einem Si-Substrat befinden sich drei Transistoren, wobei die Kanallänge $100\text{ }\mu\text{m}$ und die Kanalbreite $0,8\text{ cm}$ beträgt. Nach der Herstellung wurden die Proben mithilfe eines Transferbehälters zur elektrischen Charakterisierung in eine Glovebox mit N_2 -Atmosphäre eingeschleust.

2.3 Messmethoden

Zur Bestimmung der Schichtdicken wurden zwei Methoden eingesetzt. Die Schichtdicken der Metallelektroden wurden mithilfe eines Dektak Profilometers bestimmt. Die Schichtdicken der Isolatoren und des organischen Halbleiters wurden mithilfe eines Spektralellipsometers (SE 850) der Firma Sentech bestimmt.

Zur Bestimmung der Kapazitäten der MIS-Dioden wurde eine statische und eine dynamische Methode zum Einsatz gebracht. In Abbildung 2.5 sind die beiden Messmethoden gegenübergestellt. Die zur Messung angelegten Spannungsverläufe sind jeweils durch eine durchgezogene Linie dargestellt, wohingegen die Messgrößen Ladung Q und Strom I als gestrichelte Linien aufgetragen sind. In der statischen Messung wurde an die Probe eine Spannungsstufe ΔV angelegt und die Ladung ΔQ , die bis zum Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts auf das Bauelement floss, gemessen. Die Kapazität C konnte über die Beziehung $C = \frac{\Delta Q}{\Delta V}$ bestimmt werden. Die Messung der Ladung erfolgte mithilfe eines Keithley 6517A Elektrometers, das über eine interne Spannungsquelle verfügt.

Die dynamische Messung wurde mithilfe eines Solartron SI 1260 Impedanzmessgeräts durchgeführt. Hierzu wurde eine Wechselspannung mit einer Amplitude von $V_{AC} = 500\text{ mV}$, der Frequenz ω und der Vorspannung (engl.: bias) V_{DC} angelegt und der Strom, der durch die Probe floss, gemessen. Die Frequenz ω konnte im Bereich zwischen 1 Hz und 1 MHz und die Vorspannung V_{DC} im Bereich zwischen -40 V und $+40\text{ V}$ eingestellt

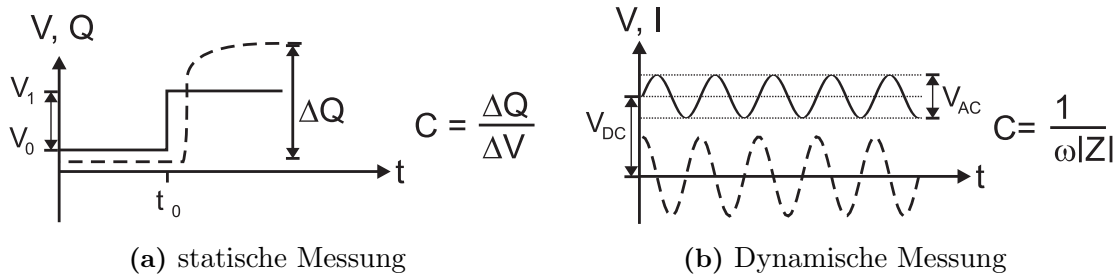


Abbildung 2.5: Bestimmung der Kapazität.

werden. Die einzelnen Messpunkte wurden bei einer Integrationszeit von 3 s und einer Verzögerung (engl.: delay) der Messung um 1 s nach Einschalten der Wechselspannung durchgeführt. Als Messergebnis wurden am Gerät das Wertepaar Betrag und Phase Φ der komplexwertigen Impedanz Z gewählt. Lag eine Phasenverschiebung von -90° vor, verhielt sich das entsprechende Bauelement rein kapazitiv und die Kapazität konnte über die Beziehung $C = \frac{1}{\omega|Z|}$ bestimmt werden. Die Messungen, bei denen die Kapazität in Abhängigkeit der Vorspannung bestimmt wurde, wurden bei einer Frequenz von 100 Hz durchgeführt. Die Vorspannung wurde bei den Messungen bis $|V_{DC}| = 40 \text{ V}$ in 1 V-Schritten und bei den Messungen bis 10 V und 15 V in 0,5 V-Schritten erhöht bzw. erniedrigt.

Die elektrische Charakterisierung der OFETs wurde mit einem Hewlett Packard Halbleiter Messgerät (HP 4155A) durchgeführt, das über vier unabhängige Spannungsquellen und Messeinheiten verfügt und das Messen von Strömen bis in den Pikoamperebereich hinein ermöglicht. Die Aufnahme der Kennlinien erfolgt bei diesem Gerät mit einer variablen stromabhängigen Integrationszeit. Das Gerät erlaubt die Messung in drei verschiedenen Integrationszeit-Modi, wobei in dieser Arbeit ausschließlich der Modus *short* verwendet wurde. Dynamische Messungen sowie Messungen, bei denen die Rate der Spannungsänderung konstant sein sollte, wurden durch Einsatz von zwei Keithley 6517A Elektrometern durchgeführt.

Kapitel 3

Charakterisierung des Feldeffekts

In diesem Kapitel wird die Akkumulation von Ladungsträgern in einer Gold–Pentacen-MIS-Diode diskutiert. Zunächst wird die Messung der Kapazität in Abhängigkeit von der angelegten Gatespannung vorgestellt. Die experimentell gewonnenen Daten lassen sich mithilfe des in Abschnitt 1.2 vorgestellten Modells hinreichend beschreiben, was die Bestimmung der Ladungsdichte und des Potentialverlaufs innerhalb des Bauelements erlaubt. Schließlich wird durch Einführen eines Ersatzschaltbildes die Frequenzabhängigkeit der Impedanz der MIS-Diode untersucht, womit weitere elektrische Eigenschaften des organischen Halbleiters charakterisiert werden.

3.1 Die Gold–Pentacen-MIS-Diode

Zum Aufbau der organischen MIS-Diode wird Pentacen, das aufgrund seiner Eigenschaften als Lochleiter in OFETs oft als Standardmaterial dient, verwendet. In polykristallinen Schichten beträgt die Ladungsträgerbeweglichkeit für Löcher $0,7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [22]. Als Löcher injizierende Elektrode wird hierbei meist Gold verwendet, da seine Austrittsarbeit von 5,1 eV [27] an die energetische Lage des HOMO (5,07 eV) [21] von Pentacen angepasst ist und somit einen Ohm'schen Kontakt ermöglicht. Der Wert der Dielektrizitätskonstante für polykristallines Pentacen, der im Folgenden verwendet wird, stammt aus einer theoretischen Arbeit, da keine eindeutigen experimentell bestimmten Werte verfügbar sind [28]. In dieser Arbeit wird die Dielektrizitätszahl als Tensor für einen Pentacen Einkristall beschrieben, aus dem sich durch Mittelung über die Raumrichtungen eine effektive Dielektrizitätszahl für polykristalline Schichten von $\varepsilon = 3,7$ ableiten lässt.

Die hier vorgestellte MIS-Diode ist auf einem p-dotierten Siliziumsubstrat mit einer 90 nm dicken, thermisch gewachsenen SiO_2 -Schicht, die als Isolator dient, aufgebaut. Auf

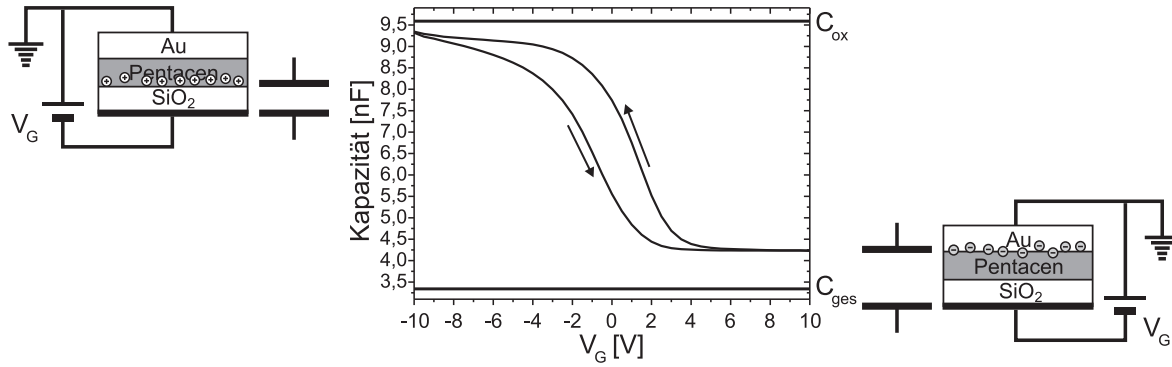


Abbildung 3.1: Kapazität einer Gold-Pentacen-MIS-Diode mit der Fläche 25 mm^2 in Abhängigkeit der Gatespannung V_G . Die Oxidschichtdicke beträgt 90 nm und die Pentacenschichtdicke 160 nm woraus sich die jeweiligen Grenzkapazitäten $C_{ox} = 9,59 \text{ nF}$ und $C_{ges} = 3,34 \text{ nF}$ ergeben.

einer Fläche von $A = 25 \text{ mm}^2$ ist eine 160 nm dicke Pentacen- und eine 60 nm dicke Goldschicht aufgebracht. In Analogie zu einem Feldeffekttransistor wird die am Si-Substrat angelegte Spannung im Folgenden als Gatespannung bezeichnet. Die Goldelektrode ist mit dem Potentialnullpunkt verbunden.

Die mithilfe von Impedanzmessung bei 100 Hz bestimmte differentielle Kapazität der MIS Diode in Abhängigkeit der Gatespannung ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Vor dem Aufnehmen der einzelnen Messwerte wurde die jeweilige Gatespannung für 1 s angelegt, sodass die entsprechende Ladung in das Bauteil hineinfließen und sich ein Gleichgewicht einstellen konnte. Die theoretischen Grenzkapazitäten betragen $C_{ox} = 9,59 \text{ nF}$ und $C_{ges} = 3,34 \text{ nF}$ und sind jeweils durch eine Linie dargestellt. Die Größe C_{ges} ergibt sich hierbei aus der Reihenschaltung der Oxidkapazität C_{ox} und der Kapazität der Pentacenschicht, wobei für die SiO₂-Schicht eine Dielektrizitätskonstante von $3,9$ angenommen wird [9].

Es ist zu erkennen, dass bei Anlegen einer negativen Gatespannung die Kapazität der MIS-Diode zunimmt, und die Grenzkapazität C_{ox} nahezu erreicht wird. Löcher, die über die Goldelektrode in das Pentacen injiziert werden, können an der Isolatorgrenzfläche akkumuliert werden. Die Ladungsträger sind beweglich, so dass sie dem äußeren elektrischen Feld folgen können und eine Impedanzabnahme bzw. eine Kapazitätszunahme des Bauelements verursachen. Das Bauelement entspricht in diesem Zustand einem Kondensator mit einem Elektrodenabstand der Oxidschichtdicke, wie in Abbildung 3.1 links dargestellt.

Beim Anlegen einer positiven Gatespannung verarmen die Löcher, wobei aufgrund der ungünstigen Lage der Austrittsarbeit der Goldelektrode zur energetischen Lage des LUMOs des organischen Halbleiters keine Elektronen in die Pentacenschicht injiziert werden können. In diesem Zustand verhält sich die Pentacenschicht dielektrisch, was zur Folge hat, dass die Kapazität des Bauelements abnimmt und einem Kondensator mit einem Elektrodenabstand der Oxidschichtdicke plus der Pentacenschichtdicke entspricht (Abbildung 3.1 rechts).

Der aus der Impedanzmessung bestimmte Wert der Kapazität für positive Gatespannungen liegt jedoch höher als der theoretische Wert C_{ges} . Aus der gemessenen Grenzkapazität von 4,25 nF kann bei einer Dielektrizitätskonstanten von 3,7 die effektive Schichtdicke des Pentacens zu 107 nm bestimmt werden. Der Unterschied zu der mithilfe von Ellipsometrie bestimmten Schichtdicke von 160 nm kann auf mehrere Ursachen zurückgeführt werden:

- Durch Eindringen von Gold in die Pentacenschicht während des Beschichtungsprozesses liegt die effektive Metall-Grenzfläche innerhalb der Pentacenschicht. Für das ebenfalls zur Klasse der Edelmetalle gehörende Metall Silber kann mittels Radiotracermethode gezeigt werden, dass bei thermischer Verdampfung eine Interdiffusion des Metalls bis zu 60 nm in eine Pentacenschicht hinein stattfindet [29].
- Aufgrund der hohen Austrittsarbeit von Gold bildet sich eine grenzflächennahe Raumladungszone innerhalb der Pentacenschicht aus, die ebenfalls eine effektive Verringerung der Schichtdicke zur Folge hat. Auf diesen Effekt soll in Abschnitt 3.2 näher eingegangen werden.
- Es existiert kein experimentell bestimmter Wert der Dielektrizitätskonstanten für die hier vorliegende polykristalline Pentacenschicht. Die theoretische Abschätzung kann fehlerhaft sein, da z.B. eine Vorzugsorientierung der Pentacenmoleküle vorliegt, die eine höhere Dielektrizitätskonstante zur Folge hat.

Der Verlauf der Kapazität der MIS-Diode unterliegt einer Hysterese. Bei Erniedrigung der Gatespannung findet der Kapazitätsanstieg zwischen +4 V und -2 V statt. Die Akkumulation ist bei $V_G < -2$ V nahezu vollständig abgeschlossen. Bei Erhöhung der Gatespannung hingegen findet die Verarmung bereits im Bereich von -4 V und +2 V statt. Eine mögliche Erklärung für die beobachtete Hysterese stellen tiefe Lochfallen an der Isolatorgrenzfläche dar. Der größte Teil der akkumulierten Ladungsträger ist frei beweglich und kann dem äußeren elektrischen Feld folgen, was zu dem beobachteten Kapazitätsanstieg führt. Jedoch werden während der Akkumulation Ladungsträgerfallen an der

Isolatorgrenzfläche gefüllt. Beim Erhöhen der Gatespannung verarmen nun zunächst die beweglichen Löcher, indem sie den organischen Halbleiter über die Goldelektrode verlassen, wobei die gefangenen Löcher zurückbleiben. Da gefangene Ladungsträger dem äußeren Wechselfeld nicht mehr folgen können, jedoch dazu in der Lage sind, die angelegte Gleichspannung zu kompensieren, findet die Abnahme der Kapazität bereits bei niedrigeren Gatespannungen statt als die Kapazitätszunahme des Akkumulationsvorgangs. Aufgrund der beobachteten Hysterese von ca. 2 V kann die Fallendichte mithilfe der Definition der Kapazität zu

$$N = \frac{C_{ox}\Delta V}{eA} = 5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$$

abgeschätzt werden, wobei ΔV die Hysteresespannung und e die Elementarladung darstellt. In OFETs mit Pentacen-SiO₂ Grenzfläche werden vergleichbare Werte berichtet [30]. Eine mögliche Ursache dieser tiefen Ladungsträgerfallen stellen oxidierte Pentacenmoleküle dar [31].

Die Tatsache, dass die Akkumulation der Ladungsträger bereits bei positiver Gatespannung stattfindet, kann auf eine effektive p-Dotierung an der Isolatorgrenzfläche zurückgeführt werden. Als Dopanden bzw. Elektronenakzeptoren kommen in der hier vorgestellten MIS-Diode Sauerstoffatome oder Gold-Cluster an der Isolatorgrenzfläche in Frage. Schwach gebundene Sauerstoffatome an der SiO₂-Oberfläche können aufgrund ihrer hohen Elektronegativität als Elektronenakzeptoren dienen. Außerdem kann nicht ausgeschlossen werden, dass während der Abscheidung der Metallelektrode Goldatome durch die Pentacenschicht wandern und an der Isolatorgrenzfläche als Cluster agglomerieren [32, 33]. Aufgrund der hohen Austrittsarbeit von Gold kommt es zur Ausbildung einer positiven Raumladungszone im Pentacen, die als Ursache einer effektiven p-Dotierung angesehen werden kann. Die Abhängigkeit der Akkumulationsspannung von der Grenzflächendotierung wird in Kapitel 4 detailliert diskutiert.

Eine weitere Möglichkeit, die beobachtete Hysterese und die Akkumulation von Löchern bei Gatespannungen > 0 V zu erklären, besteht darin, dass bei positiven Gatespannungen thermisch generierte Elektronen an der Isolatorgrenzfläche angereichert werden (Inversion) und in tiefen Fallen gefangen werden. Die daraus resultierende negative elektrostatische Aufladung ist Ursache für eine effektive Erniedrigung der Gatespannung (vgl. Abschnitt 1.3), was zu einem Kapazitätsanstieg (Akkumulation) bei positiven Gatespannungen führt. Können nun die gefangenen Elektronen mit den bei negativen Gatespannungen akkumulierten Löchern rekombinieren, so werden die Fallen wieder entleert und die Abnahme der Kapazität findet wieder bei der ursprünglichen Gatespannung statt.

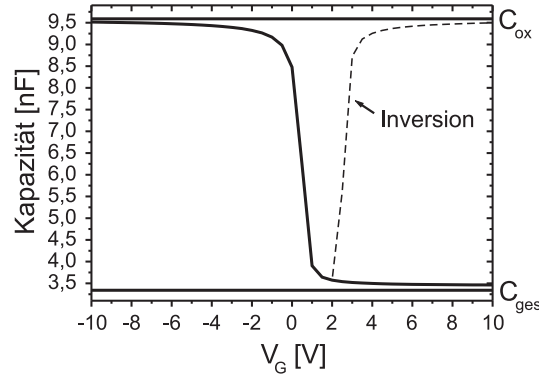


Abbildung 3.2: Berechnete Kapazität der MIS-Diode unter Annahme des thermodynamischen Gleichgewichts.

3.2 Modellierung des Potentialverlaufs und der Ladungsdichteverteilung

Unter Annahme des thermodynamischen Gleichgewichts kann die Ladungsdichte sowie die Potentialverteilung innerhalb der MIS-Diode numerisch berechnet werden. Die Randbedingungen sind hierbei durch die elektrischen Potentiale an den Elektroden gegeben. Aus der Abhängigkeit des elektrischen Feldes, das über der Isolatorschicht abfällt, von der angelegten Gatespannung lässt sich die jeweilige Kapazität des Bauelements bestimmen. In Abschnitt 1.2 sind die physikalischen Grundlagen sowie die Vorgehensweise der numerischen Berechnung detailliert beschrieben. Zur Modellierung der hier vorgestellten MIS-Diode werden folgende Parameter verwendet.

HOMO-Lage des Pentacens: 5,07 eV, LUMO-Lage des Pentacens: 2,9 eV, chemisches Potential des Pentacens: 4,4 eV, Austrittsarbeit der Goldelektrode: 5,1 eV, Austrittsarbeit des p-dotierten Siliziums: 5,1 eV.

Für die energetischen Lagen der Molekülorbitale des Pentacens wird eine Gauß'sche Verteilung mit einer Standardabweichung von 0,1 eV angenommen. Die Zustandsdichte für die HOMO- bzw. LUMO-Zustände beträgt jeweils 10^{21} cm^{-3} . In Abbildung 3.2 ist die berechnete Kapazität der MIS-Diode in Abhängigkeit von der Gatespannung dargestellt. Der dort durch die durchgezogene Linie dargestellte Kapazitätsverlauf zeigt eine Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Daten. Bei negativen Gatespannungen entspricht der Wert der Kapazität nahezu der Kapazität der SiO_2 Schicht. Zwischen 0 V und +1 V ist ein starker Abfall der Kapazität zu erkennen, was auf die Verarmung der positiven Ladungsträger an der Grenzfläche zurückzuführen ist. Zwischen

+2 V und +3 V findet ein erneuter Anstieg der Kapazität statt, der auf ein Befüllen des LUMOs des Pentacens bzw. Anreicherung von Elektronen zurückzuführen ist. Dieser Anstieg wird in Anlehnung an einen p-dotierten anorganischen Halbleiter als Inversion bezeichnet. Aufgrund der bevorzugten Injektion von Löchern stellen sie die Majoritätsladungsträger dar. Da im Experiment keine Inversion beobachtet werden kann (Abbildung 3.1), ist die entsprechende Linie gestrichelt dargestellt. Zur Berechnung der Kurve unter Ausschluss der Inversion wird die Anreicherung von Elektronen verboten, indem die LUMO-Zustände in der Zustandsdichteverteilung ausgelassen werden.

Die Tatsache, dass im Experiment keine Inversion beobachtet wird, ist darauf zurückzuführen, dass die Zeit, die benötigt wird, um das thermische Gleichgewicht zu erreichen, größer ist als die Periodendauer der mit 100 Hz durchgeführten Impedanzmessung. Dieses Phänomen wird auch bei vergleichbaren Messungen an anorganischen Halbleitern beobachtet, wobei dort der Kapazitätsanstieg der Inversion aufgrund einer kleineren Energielücke erst bei höheren Frequenzen verschwindet [9]. Im Fall der Inversion liegen keine intrinsischen Ladungsträger im Halbleiter vor, was bedeutet, dass die Ladungsträger im Halbleiter in einem Zeitintervall, das einer halben Periode der verwendeten Frequenz entspricht, thermisch aktiviert werden müssten. Dieser Prozess wird bei zunehmender Frequenz und Energielücke immer unwahrscheinlicher. Mithilfe von statischen Messungen (Abschnitt 2.3) kann die Inversion in organischen Halbleitern beobachtet werden, da thermisch generierte Ladungsträger über einem größeren Zeitintervall an der Isolatorgrenzfläche angereichert werden können. Aufgrund von Leckströmen durch die SiO₂-Schicht konnte diese Methode an der hier vorstellten Probe jedoch nicht durchgeführt werden. Die Akkumulation von Löchern hingegen kann auch bei dem angelegten Wechselfeld von 100 Hz beobachtet werden, da Löcher von der Goldelektrode aus injiziert werden können und eine der äußeren Spannung entsprechenden Befüllung der HOMO-Zustände ermöglichen.

In Abbildung 3.3 sind die berechneten Potentialverläufe und Ladungsdichteverteilungen innerhalb der MIS-Diode bei verschiedenen Gatespannungen dargestellt. Die hier gezeigten Kurven beziehen sich auf die Rechnung mit Inversion, das heißt gleiche Zustandsdichten für die HOMOs und LUMOs des Pentacens. Die Koordinate x beschreibt den Ort entlang eines Querschnitts durch die MIS-Diode, wobei die Werte $x=0$ nm die Grenzfläche Gold–Pentacen und $x=250$ nm die Grenzfläche SiO₂–Si repräsentieren. Die Grenzfläche Pentacen–Isolator befindet sich bei $x=160$ nm und ist durch eine gestrichelte Linie markiert. In Abbildung 3.3(a) ist die jeweilige Gatespannung durch den Wert des Potentials bei $x=250$ nm gegeben. Bei negativen Gatespannungen verhindert die Akkumulation von Löchern ein Absinken des Potentials an der Isolatorgrenzfläche unter einen

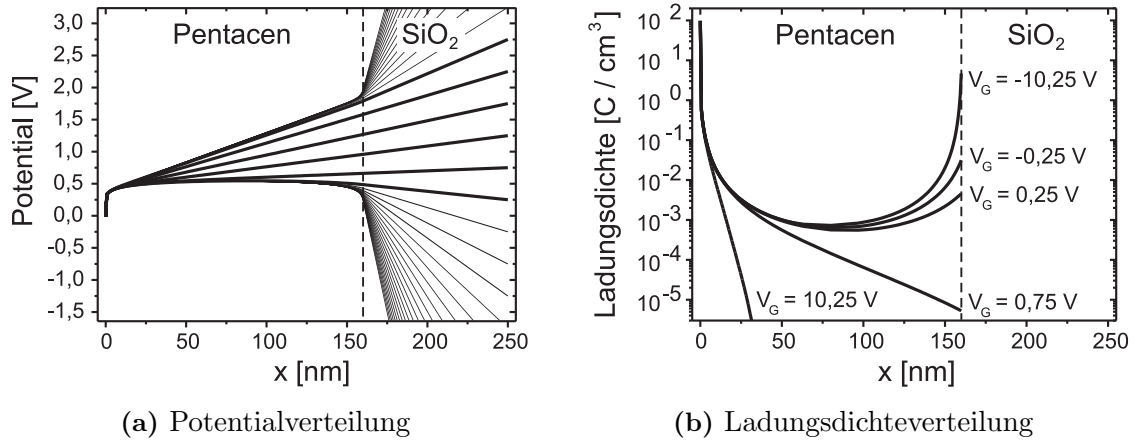


Abbildung 3.3: Berechnete Potentialverläufe (a) und Ladungsdichteverteilungen (b) entlang eines Querschnitts durch die MIS-Diode bei verschiedenen Gatespannungen. Die Grenzfläche Gold–Pentacen befindet sich bei $x=0$ nm und die Grenzfläche SiO₂–Si bei $x=250$ nm. Die Grenzfläche Pentacen–SiO₂ befindet sich bei $x=160$ nm und ist durch eine gestrichelte Linie dargestellt.

Wert von 0,2 V, wohingegen bei positiven Gatespannungen unter Annahme von Inversion das Potential einen Wert von 2,0 V nicht übersteigt. Die an der Isolatorgrenzfläche angereicherte Ladung ist dazu in der Lage, das durch die Gatespannung verursachte elektrische Feld abzuschirmen, was eine weitere Erhöhung bzw. Erniedrigung des Potentials im organischen Halbleiter verhindert. Bei Gatespannungen zwischen 0,5 V und 2,5 V liegt weder Akkumulation noch Inversion vor, das heißt, an der Isolatorgrenzfläche befindet sich in diesem Bereich keine Ladung. Der organische Halbleiter verhält sich hier wie ein Isolator, was zur Folge hat, dass die Potentialverläufe die Pentacen–SiO₂ Grenzfläche geradlinig schneiden.

Anhand der Kurven in Abbildung 3.3 ist zu erkennen, dass an der Grenzfläche Gold–Pentacen ein steiler Potentialanstieg bzw. eine starke positive Aufladung des Pentacens stattfindet. Aus der maximalen Ladungsdichte von $100 \frac{\text{C}}{\text{cm}^3}$ an der Grenzfläche ergibt sich, dass in der ersten Monolage des Pentacens die HOMO-Zustände etwa zur Hälfte aufgefüllt sind. Nach diesem starken Potentialanstieg bzw. der Aufladung der ersten Monolage erstreckt sich eine ausgedehnte Raumladung in die Pentacenschicht hinein, was sich aus der geringen Zustandsdichte innerhalb der Energielücke (Ausläufer der Gauß'schen Verteilung) ergibt. Die Aufladung des Pentacens am Goldkontakt sowie die Ausbildung der ausgedehnten Raumladung sind darauf zurückzuführen, dass sich die elektrochemischen Potentiale der beiden Materialien im Kontakt angleichen.

Als weiteres Ergebnis ergibt sich aus der Rechnung, dass die Ausdehnung der Raumladung innerhalb des Pentacens aufgrund der niedrigen Schichtdicken von der angelegten Gatespannung abhängig ist, wie in Abbildung 3.3(b) zu erkennen ist. Bei Akkumulation von Löchern, das heißt bei negativer Gatespannung, liegt innerhalb der gesamten Pentacenschicht eine positive Raumladung von $\rho \geq 5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{C}}{\text{cm}^3}$ vor, wohingegen bei positiven Gatespannungen die Ladungsdichte stark abfällt. Die durch den Goldkontakt verursachte Raumladung verhindert stets, dass die theoretische Grenzkapazität C_{ges} in der Modellierung erreicht werden kann, wie in Abbildung 3.2 zu erkennen ist. Aus der kontinuierlichen Abnahme der Kapazität bei positiven Gatespannungen (Rechnung ohne Inversion) kann man erkennen, dass die effektive Dicke der Raumladungszone bei Erhöhung der Gatespannung abnimmt. Aus den Werten der Kapazität kann die effektive Dicke der Raumladungszone abgeschätzt werden, indem man, wie im vorangegangenen Abschnitt diskutiert, eine Verschiebung der Metallelektrode in die Pentacenschicht hinein annimmt. Bei $V_G = +2 \text{ V}$ beträgt die effektive Dicke der Raumladungszone 16,3 nm und bei $V_G = +10 \text{ V}$ nur noch 8,8 nm.

3.3 Impedanzspektroskopie

Zur weiterführenden Untersuchung der elektronischen Eigenschaften der organischen Halbleiterschicht kann das Bauelement mithilfe des in Abbildung 3.4 dargestellten Ersatzschaltbildes modelliert werden. Die Pentacenschicht wird hierbei durch eine Reihenschaltung einer leitfähigen und einer dielektrischen Schicht beschrieben. C_{sc1} repräsentiert den Teil, der sich dielektrisch verhält, das heißt keine elektrische Leitfähigkeit zeigt, wohingegen die Parallelschaltung der Kapazität C_{sc2} und des Widerstands R_{sc} den leitfähigen Teil beschreibt. Für unterschiedliche Randbedingungen (Gatespannungen) ergeben sich wie in Abbildung 3.3(b) zu erkennen ist, verschiedene Ladungsdichteverteilungen, woraus sich folgende Fallunterscheidung ergibt.

- Im Fall der Akkumulation ($V_G < 0 \text{ V}$) ist die Ladungsdichte in der gesamten Pentacenschicht erhöht, womit die gesamte Schicht als leitfähig angenommen werden kann. Die Kapazität C_{sc1} entfällt hierbei ($C_{sc1} \rightarrow \infty$).
- Im Fall der Verarmung ($V_G > 0 \text{ V}$) nimmt die Ladungsdichte zur Isolatorgrenzfläche hin ab, wobei sich eine dielektrische Schicht ausbildet, deren Ausdehnung durch C_{sc1} beschrieben wird.

Die weiteren Elemente des Ersatzschaltbildes $C_{ox} = 9.59 \text{ nF}$ und $R = 10 \Omega$ repräsentieren die Oxidkapazität und einen parasitären Zuleitungs- bzw. Kontaktwiderstand. Der Wert

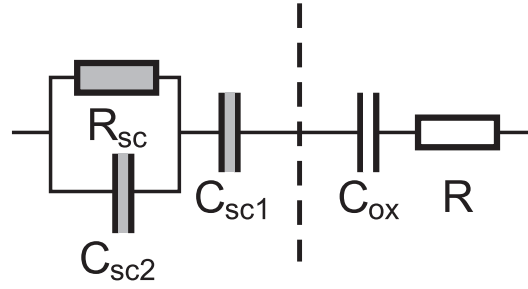


Abbildung 3.4: Ersatzschaltbild der MIS-Diode. $C_{ox} = 9.59 \text{ nF}$ ist die Oxidkapazität und $R = 10 \text{ } \Omega$ der parasitäre Zuleitungswiderstand. C_{sc1} repräsentiert die Kapazität des dielektrischen Anteils der Pentacenschicht und C_{sc2} die Kapazität des leitfähigen Anteils mit Widerstand R_{sc} .

R dient zur Beschreibung des Anstiegs der Phase bei Frequenzen $\geq 100 \text{ kHz}$, der bei allen Messungen zu beobachten ist, und wird im Folgenden als konstant angenommen.

Die Impedanz Z des Ersatzschaltbildes bei der Frequenz ω ergibt sich wie folgt:

$$Z = \underbrace{R + \frac{R_{sc}}{1 + \omega^2 R_{sc}^2 C_{sc2}^2}}_{Re(Z)} - i \underbrace{\left(\frac{1}{\omega C_{ox}} + \frac{1}{\omega C_{sc1}} + \frac{\omega R_{sc}^2 C_{sc2}}{1 + \omega^2 R_{sc}^2 C_{sc2}^2} \right)}_{Im(Z)},$$

wobei $Re(Z)$ den Realteil und $Im(Z)$ den Imaginärteil beschreibt. In den folgenden Darstellungen sind der Betrag der Impedanz $|Z| = \sqrt{Re^2 + Im^2}$ und die Phase $\Phi = \arctan \frac{Im}{Re}$ über der Frequenz aufgetragen. Abbildung 3.5 zeigt zwei Impedanzspektren der MIS-Diode im Bereich von 1 Hz bis 100 kHz bei den Gatespannungen $V_G = -2 \text{ V}$ und $V_G = +2 \text{ V}$. Die Messwerte sind jeweils mithilfe des Ersatzschaltbildes unter Berücksichtigung der Fallunterscheidung angepasst. Es ist zu erkennen, dass das Bauelement kapazitives Verhalten zeigt, das heißt, die Phase ist negativ und erreicht bei hohen und niedrigen Frequenzen nahezu -90° . Im mittleren Frequenzbereich ist ein Anstieg der Phase zu erkennen, der bei der negativen Gatespannung stärker ausgeprägt ist. Die Ursache dieses Anstiegs ist ein nicht kapazitives Element in der MIS-Diode, das in diesem Fall durch den Widerstand R_{sc} des organischen Halbleiters gegeben ist. Die bestmögliche Anpassung der Messkurven mithilfe des Ersatzschaltbildes wird durch folgende Parameter erreicht:

$$\begin{aligned} V_G = -2 \text{ V: } & C_{sc1} = \infty, \quad C_{sc2} = 10,5 \text{ nF und } R_{sc} = 15,2 \text{ k}\Omega \\ V_G = +2 \text{ V: } & C_{sc1} = 10,4 \text{ nF, } C_{sc2} = 28,5 \text{ nF und } R_{sc} = 99,7 \text{ k}\Omega \end{aligned}$$

Der Verlauf der Kurven lässt sich durch dieses einfache Modell der MIS-Diode prinzipiell beschreiben. Jedoch fällt auf, dass der Anstieg der Phase im mittleren Frequenz-

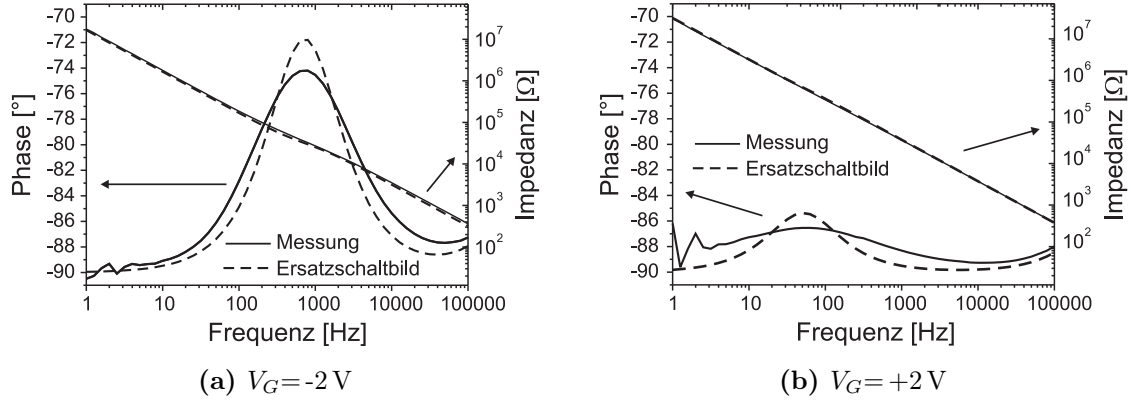


Abbildung 3.5: Impedanzspektren der MIS-Diode bei (a) $V_G = -2 \text{ V}$ und bei (b) $V_G = +2 \text{ V}$. Die Kurven sind mithilfe des Ersatzschaltbildes in Abbildung 3.4 mit frequenzunabhängigem Widerstand R_{sc} angepasst.

bereich im Modell jeweils schmaler beschrieben wird als im Experiment beobachtet. Diese Abweichung beruht auf der Annahme, R_{sc} verhalte sich gemäß eines Ohm'schen Widerstands, der keine Frequenzabhängigkeit zeigt. Da es sich jedoch bei organischen Halbleitern um Systeme handelt, in denen der Ladungstransport durch Hopping-Leitung bestimmt ist, ist diese Beschreibung unzulänglich. Der elektrische Widerstand eines Materials, das Hopping-Leitung zeigt, ist durch ein Potenzgesetz der Form $R_{sc} = R_{sc0} \cdot \omega^{-s}$ gegeben, wobei $s \leq 1$ ist [34]. Je größer der Wert des Parameters s ist, desto stärker ist ein mittlerer Ladungsträger lokalisiert bzw. desto kleiner ist die Ausdehnung seiner freien Perkolations [35]. In Abbildung 3.6 sind die gleichen Messergebnisse mithilfe des Ersatzschaltbildes mit frequenzabhängigem Widerstand dargestellt. Es ist erkennbar, dass nun eine vollständige Beschreibung der Impedanzspektren möglich ist. Auf diese Weise sind insgesamt fünf Impedanzspektren mit Gatespannungen zwischen -5 V und $+5 \text{ V}$ ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.1 zusammengestellt. Folgende Abhängigkeiten können daraus abgelesen werden.

- Die Kapazität C_{sc1} des dielektrischen Teils der Pentacenschicht nimmt mit zunehmender Gatespannung ab, das heißt, sein Anteil an der Gesamtschichtdicke steigt.
- Die Kapazität C_{sc2} und der Widerstand R_{sc0} nehmen mit zunehmender Gatespannung zu, was bedeutet, dass die Dicke der leitfähigen Schichten abnimmt, während ihr Widerstand zunimmt.

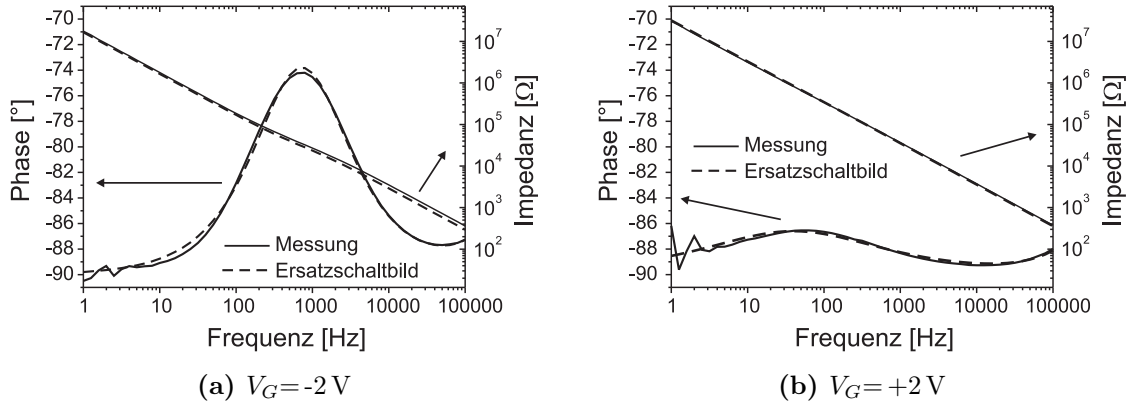


Abbildung 3.6: Impedanzspektren der MIS-Diode bei (a) $V_G = -2 \text{ V}$ und bei (b) $V_G = +2 \text{ V}$. Die Kurven sind mithilfe des Ersatzschaltbildes in Abbildung 3.4 mit frequenzabhängigem Widerstand $R_{sc} = R_{sc0} \cdot \omega^{-s}$ angepasst.

$V_G \text{ [V]}$	-5	-2	0	2	5
$C_{sc1} \text{ [nF]}$	∞	∞	30,8	10,5	8,0
$C_{sc2} \text{ [nF]}$	12,0	12,4	12,9	39,7	∞
$R_{sc0} \text{ [k}\Omega\text{]}$	136	96	291	2560	∞
s	0,291	0,238	0,344	0,597	—

Tabelle 3.1: Angepasste Werte für C_{sc1} , C_{sc2} , R_{sc0} und s bei verschiedenen Gatespannungen V_G .

- Der Parameter s nimmt ebenfalls mit zunehmender Gatespannung zu, was als Verringerung der Ausdehnung von Perkolationspfaden interpretiert werden kann.

Anhand der bestimmten Werte lassen sich einige Aussagen über die Ladungsträgerakkumulation im organischen Halbleiter ableiten. Im Bereich vollständiger Akkumulation von -5 V bis -2 V ist die organische Halbleiterschicht zum größten Teil leitfähig. Injizierte Ladungsträger können mit dem mittleren Widerstand R_{sc} von der Goldelektrode bis zur Oxidgrenzfläche fließen. Bricht die Akkumulation bei zunehmender Gatespannung zusammen, so wächst der dielektrische Anteil der Schicht. Ladungsträger können nicht mehr von der Goldelektrode zur Oxidgrenzfläche fließen, da an der Oxidgrenzfläche eine isolierende Schicht C_{sc1} entsteht. Bereits bei einer Gatespannung von 0 V ergibt sich im Gegensatz zur Berechnung (Abbildung 3.3(b)) eine Ladungsträgerverarmung an der Isolatorgrenzfläche. Diese Beobachtung kann durch Ladungsträgerfallen an der Oxidgrenzfläche erklärt werden.

Ferner nimmt bei Zunahme der Gatespannung der Widerstand des leitfähigen Anteils der Pentacenschicht zu. Da sich insgesamt weniger Ladungsträger in der MIS-Diode befinden als bei vollständiger Akkumulation, wird der Anteil von Ladungsträgern, die sich in Ladungsträgerfallen befinden, größer. Dies hat außer der Zunahme des Widerstandes auch eine Zunahme des Parameters s zur Folge, da einem mittleren Ladungsträger ein kürzerer Perkolationspfad zur Verfügung steht bzw. er stärker lokalisiert ist [35]. Bei Gatespannungen $\geq 5\text{ V}$ bricht schließlich die Leitfähigkeit der Pentacenschicht vollständig zusammen. Die Schicht verhält sich vollkommen dielektrisch und das Ersatzschaltbild vereinfacht sich zu einer Reihenschaltung von C_{ox} und C_{sc1} .

An dieser Stelle ist anzumerken, dass der durch das hier verwendete Modell bestimmte mittlere elektrische Widerstand des leitfähigen Teils der Pentacenschicht für den Ladungstransport senkrecht zur Oberfläche gilt. Man kann folglich nur bedingt eine Aussage über den lateralen Transport, der für die elektrischen Eigenschaften eines OFETs verantwortlich ist, treffen. Aufgrund des hohen Ladungsträgerkonzentrationsgradienten an der Isolatorgrenzfläche bei Akkumulation wird der laterale Stromfluss in einem OFET nahezu vollständig innerhalb der ersten Moleküllagen stattfinden.

Ebenso ist die Bestimmung einer Ladungsträgerbeweglichkeit für Löcher innerhalb der Pentacenschicht nur unzureichend möglich, da die Ladungsträgerkonzentration eine Funktion des Ortes (Abstand von der Isolatorgrenzfläche) ist, der elektrische Widerstand im Modell jedoch nur als gemittelte Größe für den gesamten leitfähigen Bereich gilt.

Kapitel 4

Akkumulation von Löchern

In Kapitel 3 wurde anhand einer MIS-Diode gezeigt, dass der elektrische Widerstand einer Pentacenschicht durch ein von außen angelegtes elektrisches Feld beeinflusst werden kann. Bei Anlegen einer negativen Gatespannung werden Löcher an der Isolatorgrenzfläche der MIS-Diode akkumuliert, die in der Lage sind, einem äußeren Wechselfeld zu folgen, wohingegen sich die Schicht bei positiven Gatespannungen dielektrisch verhält. Dieser Feldeffekt kann ausgenutzt werden, um einen OFET auf Basis von Pentacen zu realisieren. In diesem Kapitel wird der p-Kanal OFET auf Basis von Pentacen vorgestellt und der Einfluss der Dotierung des organischen Halbleiters auf den Feldeffekt diskutiert.

4.1 Der p-Kanal OFET auf Basis von Pentacen

Der Aufbau des hier vorgestellten OFETs ist in Abbildung 4.1 schematisch als Querschnitt dargestellt. Auf einem p-dotierten Si-Substrat mit einer 200 nm dicken SiO_2 -Oberfläche befindet sich eine 50 nm dicke Pentacenschicht. Die Source- und Drainelektroden sind als Top-Kontakt in einer Dicke von 60 nm aus Gold realisiert. Die Kanallänge und Breite des OFETs betragen $100\text{ }\mu\text{m}$ und $0,8\text{ cm}$. Die Ausgangs- und Transferkennlinien des Transistors sind in Abbildung 4.2 dargestellt.

Anhand der Ausgangskennlinien ist zu erkennen, dass der Drainstrom für $|V_D| < |V_G|$ linear ansteigt und für $|V_D| > |V_G|$ in eine Sättigung mündet. Die Transferkennlinien zeigen einen nichtlinearen Anstieg des Drainstroms bei Erniedrigung der Gatespannung. Die Transferkennlinie bei $V_D = -40\text{ V}$ ist zusätzlich in der $\sqrt{I_D}$ -Darstellung gezeigt, woraus man erkennen kann, dass sie im gesamten Messbereich einen quadratischen Zusammenhang aufweist. Aus dieser Transferkennlinie werden nun gemäß des in Abschnitt 1.3 vorgestellten Modells die makroskopischen Größen Schwellspannung V_{th} und Ladungsträgerbeweglichkeit μ_p abgeschätzt. Hierzu wird eine quadratische Funkti-

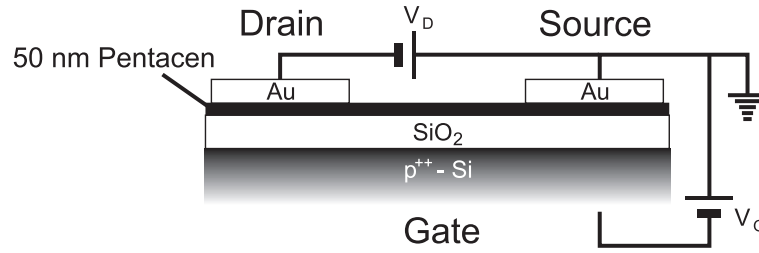


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau des OFETs auf Basis von Pentacen im Querschnitt. Die Kanallänge und Breite betragen $100\ \mu\text{m}$ und $0,8\text{ cm}$.

on an die Kennlinie angepasst, welche durch die gestrichelte Linie dargestellt ist. Aus der Steigung der Geraden lässt sich eine Ladungsträgerbeweglichkeit für Löcher von $\mu_p = 0,165\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ bestimmen. Der Schnittpunkt der Geraden mit der x-Achse wird als Schwellspannung definiert und ergibt einen Wert von $-4,5\text{ V}$.

Der Wert der Beweglichkeit liegt etwa um einen Faktor 4 unter dem maximalen für polykristallines Pentacen berichteten Wert [22]. Dieser signifikante Unterschied kann auf mehrere Ursachen zurückgeführt werden. Einen wichtigen Einflussfaktor stellen die Kontaktwiderstände an den Goldelektroden dar, was am Ende dieses Kapitels diskutiert werden soll. Die jeweilige Spannung, die an einem solchen Kontaktwiderstand abfällt, reduziert die Spannung im Transistorkanal und somit den Drainstrom. Zum anderen ist die Beschaffenheit des organischen Halbleiters von entscheidender Bedeutung. Hierzu zählt die Reinheit der Pentacenschicht sowie ihre innere Ordnung und die Orientierung der Moleküle. Für einen Pentacen-Einkristall konnte in einem zu dem hier vorgestellten OFET vergleichbaren Aufbau eine Ladungsträgerbeweglichkeit von $\mu_p = 2\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ nachgewiesen werden [36].

Das An-Aus-Verhältnis des Transistors stellt eine weitere für die Anwendung entscheidende makroskopische Kenngröße dar. Es wird hier aus dem Quotienten des Strommaximums bei $V_G = -40\text{ V}$ und des Stromminimums bei Gatespannungen jenseits der Schwellspannung abgeschätzt. Hierbei ist anzumerken, dass bereits unterhalb der Schwellspannung (engl.: subthreshold) ein Stromanstieg stattfindet. Dieser Anstieg kann meist durch ein exponentielles Gesetz beschrieben werden und wird als Befüllen von Ladungsträgerfallen gedeutet [11]. Zur Bestimmung des An-Aus-Verhältnisses wird als Aus-Strom ein Wert unterhalb dieses exponentiellen Anstiegs verwendet. Für den hier vorgestellten OFET ergibt sich für eine Drainspannung von -40 V ein An-Aus-Verhältnis $> 10^5$. Dieser Wert ist typisch für viele organische Halbleiter [15, 37, 38].

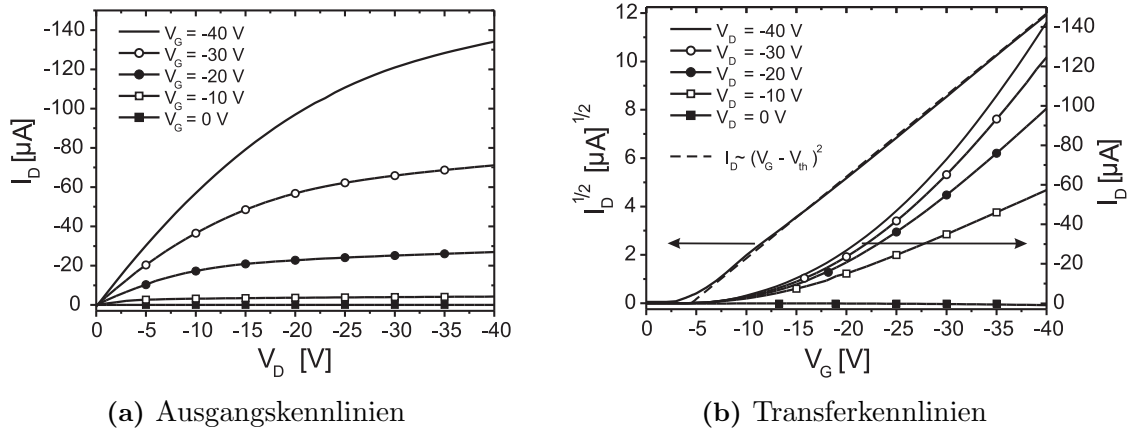


Abbildung 4.2: Ausgangs- (a) und Transferkennlinien (b) eines Pentacen-OFETs. Die Kanallänge und Breite betragen $100\,\mu\text{m}$ und $0,8\text{cm}$. Die Transferkennlinie bei $V_D = -40\text{V}$ ist zusätzlich in der $\sqrt{I_D}$ -Auftragung dargestellt. Die Ladungsträgerbeweglichkeit beträgt $\mu_p = 0,165\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ und die Schwellspannung beträgt $V_{th} = -4,5\text{V}$.

Im Hinblick auf den Einsatz von OFETs in integrierten Schaltungen, insbesondere in der CMOS-Technologie, ist es von Vorteil, die Schwellspannung V_{th} gezielt einstellen zu können. Somit kann die optimale Schaltfunktion der OFETs innerhalb der zur Verfügung stehenden Versorgungsspannung erreicht werden und es besteht die Möglichkeit, verschiedenartige OFETs aufeinander abzustimmen.

In den folgenden Abschnitten soll diskutiert werden, in welcher Weise sich der Wert der Schwellspannung eines OFETs durch Dotierung des organischen Halbleiters beeinflussen lässt. In diesem Zusammenhang ist die Dotierung im klassischen Sinne als Einbringen von Donatoren bzw. Akzeptoren in den organischen Halbleiter zu verstehen.

4.2 Einfluss der Dotierung auf den Feldeffekt

Der Einfluss der Dotierung des organischen Halbleiters auf den Feldeffekt wird zunächst theoretisch anhand der MIS-Diode diskutiert. Aus den daraus gewonnenen Erkenntnissen lassen sich die Auswirkungen der Dotierung auf die Funktion von OFETs ableiten. In diesem Zusammenhang wird zwischen Volumen- und Grenzflächendotierung unterschieden. Die Volumendotierung bedeutet eine homogene Verteilung von Donatoren bzw. Akzeptoren in der gesamten Halbleiterschicht, wohingegen bei der Grenzflächendotierung nur eine dünne Schicht an der Isolatorgrenzfläche dotiert ist. Das in Abschnitt 1.2 vorgestellte Modell bietet die Möglichkeit, eine Dotierung zu beschreiben, indem man

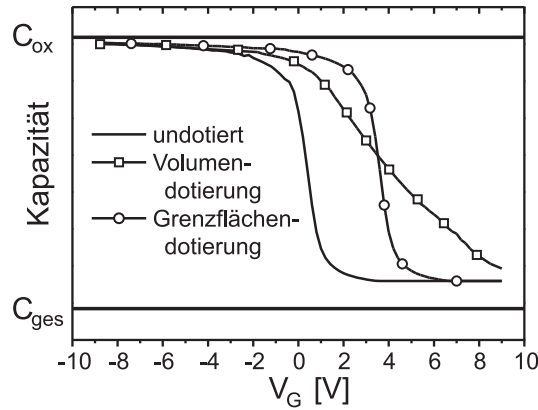


Abbildung 4.3: Berechneter Kapazitätsverlauf einer MIS-Diode in Abhängigkeit der Art der Dotierung des organischen Halbleiters. Die Dotierkonzentration für die Volumen- und Grenzflächendotierung betragen $3,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und $7,6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$.

dem organischen Halbleiter eine bestimmte extrinsische Ladungsträgerkonzentration zuzuordnen. Dies wird durch eine Verschiebung des chemischen Potentials μ des organischen Halbleiters im neutralen Zustand erreicht. Eine effektive p-Dotierung erhält man, wenn μ im Bereich der Ausläufer der HOMO-Zustände liegt. Dabei wird angenommen, dass die Akzeptorzustände innerhalb der Gauß'schen Verteilung der HOMOs liegen und die Zustandsdichte in der Lücke nicht verändert wird.

In Abbildung 4.3 ist der berechnete Kapazitätsverlauf einer Pentacen-MIS-Diode mit Goldelektrode für eine undotierte, eine grenzflächendotierte und eine volumendotierte Halbleiterschicht dargestellt. Die Kurven beziehen sich auf die Modellierung einer MIS-Diode mit einer Pentacenschicht von 50 nm und einer SiO_2 -Schicht von 90 nm. Analog zu dem in Abschnitt 3.2 diskutierten Kapazitätsverlauf wird auch hier die Inversion nicht berücksichtigt.

Zur Berechnung des Kapazitätsverlaufs bei Volumendotierung wird die Lage des chemischen Potentials μ in der gesamten Pentacenschicht auf einen Wert von 4,69 eV zum HOMO hin verschoben was einer effektiven p-Dotierung mit einer Ladungsträgerkonzentration von $3,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ entspricht. Im Fall der Grenzflächendotierung liegt μ in einer dünnen Schicht von 2 nm an der Isolatorgrenzfläche bei 4,77 eV, was einer Dotierkonzentration von $3,8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ bzw. $7,6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ entspricht. In der übrigen Schicht sowie im undotierten Fall beträgt $\mu = 4,4 \text{ eV}$.

Der unterschiedliche Einfluss der beiden Arten der Dotierung ist anhand des Kapazitätsverlaufs zu erkennen. Im Fall der Grenzflächendotierung findet eine Verschiebung der Kurve zu höheren Gatespannungen hin statt, ohne dass sich ihre Form ändert. Die

Steigung im Übergangsbereich zwischen Löcherakkumulation und Verarmung bleibt erhalten. Die Verschiebung der Akkumulationsspannung (ΔV) kann durch den folgenden Ausdruck berechnet werden:

$$\Delta V = \frac{e N_D}{C_{ox}} = 3,15 \text{ V} ,$$

wobei $e N_D$ die extrinsische Grenzflächenladung und C_{ox} die Kapazität des Isolators darstellt.

Im Fall der Volumendotierung hingegen verändert sich die Steigung der Kurve im Übergangsbereich zwischen Akkumulation und Verarmung. Der Akkumulationsvorgang verläuft über einen großen Spannungsbereich, wobei mit Erhöhen der Gatespannung die extrinsischen Ladungsträger sukzessive von der Isolatorgrenzfläche aus bis zur Gold-elektrode verdrängt werden. Je höher die Dotierkonzentration, desto flacher ist der Verlauf der Kurve im Übergangsbereich. Dieses Verhalten ist auch von (volumen-)dotierten anorganischen Halbleitern bekannt und wird zur Bestimmung von Dotierkonzentrationen ausgenutzt [9].

Der starke Unterschied des Akkumulationsverhaltens zwischen den beiden Arten der Dotierung spiegelt sich auch in den Eigenschaften von OFETs wider. Eine Volumendotierung des organischen Halbleiters hat zur Folge, dass der Transport von Ladungsträgern nicht mehr ausschließlich in der Nähe des Gateisolators sondern auch im Volumen stattfinden kann. Da jedoch der Feldeffekt mit zunehmendem Abstand zur Isolatorgrenzfläche abnimmt, hat eine Spannungsänderung am Gate nur noch einen geringen Einfluss auf den elektrischen Widerstand des OFET-Kanals. Die Verarmung der Ladungsträger im Volumen erfolgt analog zu dem hier vorgestellten Modell der MIS-Diode je nach Dotierkonzentration über einen weit ausgedehnten Spannungsbereich. Die Volumendotierung in einem OFET stellt somit einen parasitären Widerstand dar, der einen Stromfluss auch unterhalb der Schwellspannung erlaubt und somit eine Verringerung des An-Aus-Verhältnisses zur Folge hat.

Die soeben beschriebenen Einflüsse der Volumendotierung stimmen mit experimentellen Beobachtungen überein, wie anhand eines polymeren OFETs auf Basis von Polythiophen detailliert gezeigt werden konnte [39]. In dieser Arbeit wurde eine p-Dotierung des Volumens durch Einlagern von Sauerstoff in den organischen Halbleiter erreicht.

Im Fall der Grenzflächendotierung findet im Gegensatz zur Volumendotierung lediglich eine Verschiebung der Akkumulationsspannung statt. Für einen OFET bedeutet dies, dass man die Schwellspannung V_{th} unter Beibehaltung der übrigen Kenngrößen beliebig verschieben kann. Dieses Verhalten konnte ebenfalls experimentell nachgewiesen werden. Hierzu wurden Pentacen und C_{60} als p- und n-leitende organische Halbleiter ver-

wendet und die Grenzflächendotierung durch Modifizierungen einer SiO_2 -Oberfläche mit verschiedenen Silan-Verbindungen realisiert [40]. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass sich die Schwellspannung ohne Änderung des Aus-Stroms gezielt einstellen lässt. Jedoch änderte sich hierbei die Ladungsträgerbeweglichkeit in Abhängigkeit der Dotierung. Je höher die Dotier-Konzentration war, desto höher wurde auch die Beweglichkeit. Vergleichbare Experimente wurden auch an Rubren-Einkristallen durchgeführt [41].

Die Dotiermechanismen in den soeben diskutierten Arbeiten sind im Hinblick auf einen Vergleich zwischen Volumen- und Grenzflächendotierung nicht geeignet, da sie nur entweder als Volumen- oder als Grenzflächendotierung eingesetzt werden können. Im Folgenden Abschnitt soll ein Dotiermechanismus vorgestellt werden, der prinzipiell sowohl für Volumen- als auch für Grenzflächendotierung geeignet ist.

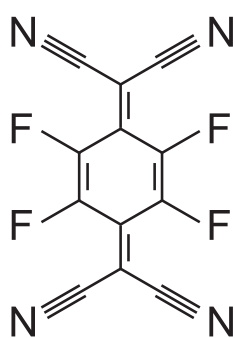
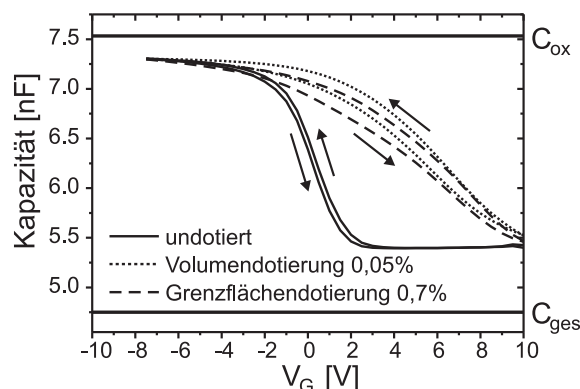
4.3 Dotierung des Pentacens mit F_4 -TCNQ

Da der organische Halbleiter Pentacen mittels Sublimation zu dünnen Schichten verarbeitet wird, ist es möglich, durch gleichzeitige Sublimation eines weiteren Materials eine Dotierung zu realisieren. Als Dotiermaterial wird fluoriniertes Tetracyanoquinodimethan (F_4 -TCNQ) verwendet. Dieses Material ist als Elektronenakzeptor in OLEDs bekannt [42]. Das F_4 -TCNQ ist dazu in der Lage, Elektronen aufzunehmen und zu stabilisieren. Hierdurch kann eine p-Dotierung des Pentacens durch einen Elektronentransfer vom HOMO des Pentacens in das LUMO des F_4 -TCNQs erfolgen.

In Abbildung 4.4 ist (a) die Strukturformel von F_4 -TCNQ und (b) experimentell bestimmte Kapazitätsverläufe von Gold-Pentacen-MIS-Dioden bei Volumen- und Grenzflächendotierung im Vergleich zu einer undotierten Probe dargestellt. Die Schichtdicken des SiO_2 und des Pentacens betragen 90 nm und 50 nm. Die Pentacenschichten besitzen eine Fläche von $0,2 \text{ cm}^2$. Die im Folgenden beschriebenen Dotierungen sind jeweils als Volumenkonzentrationen ($\%_{vol}$) angegeben.

Im Fall der Volumendotierung beträgt der Anteil von F_4 -TCNQ relativ zu Pentacen 0,05%. Bei einer Zustandsdichte von 10^{21} cm^{-3} im Pentacen entspricht dies einer Dotierkonzentration von $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, sofern jedes F_4 -TCNQ-Molekül genau ein Elektron aufnimmt. Im Fall der Grenzflächendotierung ist eine 2 nm dicke Schicht auf der Isolatorgrenzfläche mit einem relativen Volumenanteil von 0,7% dotiert, was bei idealem Elektronentransfer von einem Elektron pro F_4 -TCNQ-Molekül einer Dotierkonzentration von $1,4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ entspricht.

Der Kapazitätsverlauf bei der Volumendotierung stimmt qualitativ mit dem Ergebnis aus der Modellierung überein. Jedoch fällt auf, dass im Experiment die Anzahl

(a) F₄-TCNQ

(b) MIS-Diode

Abbildung 4.4: Strukturformel von F₄-TCNQ und Kapazitätsverlauf von MIS-Dioden mit verschiedenen F₄-TCNQ-Dotierungen. Die Dotierkonzentration für die Volumen- und Grenzflächendotierung betragen $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und $1,4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

der eingebrachten F₄-TCNQ-Moleküle etwa dem 1,5-fachen der Dotierkonzentration in der Modellierung entspricht. Dies deutet darauf hin, dass der Elektronentransfer von Pentacen zu F₄-TCNQ mit einer Wahrscheinlichkeit von etwa 70% stattfindet.

Im Fall der Grenzflächendotierung ist im Gegensatz zur Volumendotierung keine Übereinstimmung mit dem Modell zu erkennen. Der Verlauf der Kurve ist vergleichbar zu dem der Volumendotierung. Dieses Verhalten kann unter Annahme einer Grenzflächendotierung nicht erklärt werden. Folglich muss in diesem Fall ebenfalls eine Volumendotierung vorliegen.

Da es sich bei Pentacen und bei F₄-TCNQ um unpolare kleine Moleküle handelt, ist die Diffusion von einzelnen F₄-TCNQ in der Pentacenmatrix nicht auszuschließen. Hinzu kommt, dass die F₄-TCNQ-Moleküle, sofern ein Elektronentransfer stattgefunden hat, eine Ladung tragen und daher während der Messung aufgrund des elektrischen Felds eine Driftbewegung vollführen können. Bei Anlegen einer negativen Gatespannung erfahren die F₄-TCNQ-Moleküle eine elektrische Kraft, die in das Volumen der Pentacenschicht hinein gerichtet ist.

Einen weiteren Hinweis auf die Drift der F₄-TCNQ-Moleküle im elektrischen Feld stellt das Hystereseverhalten der dotierten Proben dar. Die Kapazitätsverläufe der dotierten Proben unterliegen einer stärker ausgeprägten Hysteresis als der Kapazitätsverlauf der undotierten Probe.

Im Folgenden soll gezeigt werden, dass sich die soeben diskutierten Probleme im Zusammenhang mit der Realisierung einer Grenzflächendotierung mit F₄-TCNQ auch in

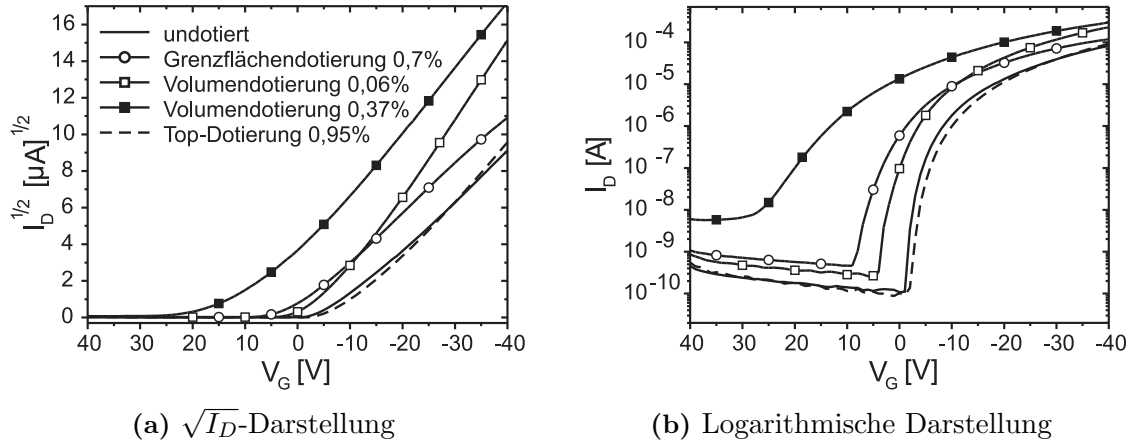


Abbildung 4.5: Transferkennlinien von OFETs mit unterschiedlicher Dotierung.

Probe	Dotier- konzentration	V_{th} [V]	μ_p [$\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$]	An-Aus- Verhältnis
undotiert	–	-7,0	0,11	$7,0 \cdot 10^5$
Grenzflächendotierung 0,7%	$1,4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$	+0,5	0,11	$2,6 \cdot 10^5$
Volumendotierung 0,06%	$6,0 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	-5,0	0,27	$8,8 \cdot 10^5$
Volumendotierung 0,37%	$3,7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	+7,5	0,19	$5,0 \cdot 10^4$
Top-Dotierung 10 nm 0,95%	$9,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	-8,0	0,13	$1,0 \cdot 10^6$

Tabelle 4.1: Kenngrößen von OFETs bei verschiedenen Dotierungen.

den Eigenschaften von OFETs widerspiegeln. In Abbildung 4.5 sind die Transferkennlinien von unterschiedlich dotierten OFETs in $\sqrt{I_D}$ - und in logarithmischer Darstellung aufgetragen. Der Aufbau der einzelnen Transistoren ist identisch zu dem in Abschnitt 4.1 vorgestellten OFET.

Die jeweiligen Kenngrößen sind in Abhängigkeit der Art der Dotierung in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Die Grenzflächen- und Volumendotierungen sind analog zu der soeben vorgestellten MIS-Diode innerhalb einer 50 nm dicken Pentacenschicht realisiert, wobei hier zwei verschiedene Dotierkonzentrationen für die Volumendotierung eingesetzt werden. Hinzu kommt eine Probe, bei der sich eine 10 nm dicke dotierte Schicht auf der dem Isolator abgewandten Seite befindet, und die restlichen 40 nm undotiert bleiben. Diese Art der Dotierung wird hier als Top-Dotierung bezeichnet.

Zunächst werden die Eigenschaften der grenzflächendotierten und der 0,06% volumendotierten Schicht diskutiert und mit den Ergebnissen aus der Messung der MIS-Dioden

verglichen. Die Dotierkonzentrationen in den beiden OFETs sind hierbei die gleichen wie in den MIS-Dioden. Die Kapazitätsverläufe in den MIS-Dioden sowie die logarithmisch aufgetragenen Transferkennlinien der OFETs zeigen für beide Arten der Dotierung ein sehr ähnliches Verhalten. In beiden OFETs findet der Stromanstieg im Vergleich zur undotierten Probe bei höheren Gatespannungen statt, wobei der Strom oberhalb der Schwellspannung, das heißt im Aus-Zustand des Transistors, zunimmt. Dieses Verhalten ist typisch für eine Volumendotierung der organischen Halbleiterschicht [39].

In der $\sqrt{I_D}$ -Darstellung hingegen ist ein signifikanter Unterschied der beiden Kennlinien zu erkennen. Im Fall der Volumendotierung nimmt die Steigung der Kurve im Vergleich zur undotierten Probe zu, woraus sich eine 2,5 fache Erhöhung der Beweglichkeit für Löcher bestimmen lässt. Die Schwellspannung hingegen verschiebt sich dabei nur um 2 V. Im Fall der Grenzflächendotierung hingegen findet eine stärkere Verschiebung der Schwellspannung im Vergleich zur undotierten Probe statt, ohne eine Änderung der Beweglichkeit zur Folge zu haben. Dieses Verhalten ist wiederum typisch für eine Grenzflächendotierung [40, 41].

Der theoretische Wert der Verschiebung der Schwellspannung bei einer Grenzflächendotierung von $1,4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ beträgt bei der hier verwendeten SiO₂-Schicht von 200 nm 13 V. Im Experiment wird jedoch nur eine Verschiebung von 6,5 V beobachtet. Dies bedeutet, dass nur die Hälfte der F₄-TCNQ-Moleküle an einer idealen Grenzflächendotierung teilnimmt. Diese Beobachtung kann durch folgende Hypothesen gedeutet werden. Wie im Fall der MIS-Diode bereits diskutiert, ist anzunehmen, dass der Elektronentransfer nur bei etwa 70% der F₄-TCNQ-Moleküle stattfindet. Zusätzlich kann in Betracht gezogen werden, dass ein Teil der F₄-TCNQ-Moleküle durch eine Drift- bzw. Diffusionsbewegung in das Volumen der Pentacenschicht hinein gelangt und somit die Dotierung an der Grenzfläche abgeschwächt wird.

Im Fall der Volumendotierung bleibt durch den Anstieg der Beweglichkeit und dem damit verbundenen Anstieg des Drainstroms das An-Aus-Verhältnis auf dem gleichen Niveau wie im undotierten Fall, wobei der Aus-Strom zunimmt. Die Erhöhung der aus den Kennlinien bestimmten Beweglichkeit in der volumendotierten Schicht kann auf eine Verbesserung des Kontakts zwischen den Source- und Drainelektroden und dem Transistorkanal zurückgeführt werden. Da in einem Top-Kontakt-OFET die Ladungsträger erst durch die organische Halbleiterschicht fließen müssen, um die Isolatorgrenzfläche und somit den Transistorkanal zu erreichen, stellt dieser Kontaktwiderstand eine wichtige Einflussgröße dar. Durch Einbringen von Akzeptoren kann dieser Kontaktwiderstand herabgesetzt werden, was eine generelle Erhöhung des Drainstroms zur Folge hat.

Im Fall der 0,37% Volumendotierung findet eine Verschiebung der Schwellspannung von 14,5 V im Vergleich zur undotierten Probe statt, wobei die Beweglichkeit ebenfalls zunimmt. Diese starke Verschiebung der Schwellspannung geht mit einer Erniedrigung des An-Aus-Verhältnisses um mehr als eine Größenordnung einher, wie in der logarithmischen Darstellung zu erkennen ist. Wie zu erwarten, stellt in diesem Fall die Volumendotierung einen parasitären Widerstand dar, der das vollständige Schließen des Transistorkanals verhindert.

In diesem Zusammenhang ist es jedoch bemerkenswert, dass die Kennlinien der Top-dotierten Probe nahezu deckungsgleich zu den Kennlinien der undotierten Probe verlaufen. Obwohl die nominelle Dotierkonzentration mehr als doppelt so hoch ist wie in der 0,37% volumendotierten Probe, ist kein Einfluss der Dotierung auf die Transistoreigenschaften zu erkennen. Dieses Verhalten kann durch die bisher gewonnenen Erkenntnisse über die Dotierung von Pentacen mit F_4 -TCNQ nicht erklärt werden. Wenn man davon ausgeht, dass der Elektronentransfer von Pentacen zu F_4 -TCNQ und somit die Dotierung während der Schichtpräparation stattfindet, sollte die Top-dotierte Schicht eine ausreichende Anzahl von extrinsischen Ladungsträgern enthalten, um einen signifikanten Beitrag zum Drainstrom zu liefern.

Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen ist, dass der Elektronentransfer von Pentacen zu F_4 -TCNQ erst durch Anlegen eines hinreichend starken elektrischen Feldes vollzogen wird. In diesem Zusammenhang ist zu untersuchen, ob der Effekt der Dotierung eine Abhängigkeit von der Gatespannung zeigt.

Anhand der in Abbildung 4.6 dargestellten Kapazitätsverläufe einer MIS-Diode mit grenzflächendotierter Pentacenschicht ($1,4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) ist zu erkennen, dass der Effekt der Dotierung bei zunehmender (positiver) Gatespannung zunimmt. Es handelt sich hierbei um die gleiche Probe, die zu Beginn dieses Abschnitts mit der volumendotierten MIS-Diode verglichen wurde. Die hier dargestellten Messkurven beziehen sich jeweils auf den Teil der Messzyklen in dem die Gatespannung erniedrigt wird und beginnen bei drei verschiedenen Gatespannungen (0 V, 10 V und 15 V).

Die hier beobachtete Verschiebung der Messkurven kann folgendermaßen erklärt werden: In der ersten Messung (von 0 V aus) ist die Auswirkung der Dotierung kaum zu erkennen. Die Kapazität ist zu Beginn der Messung etwas geringer als die maximal erreichbare Kapazität. Der Elektronentransfer von Pentacen zu F_4 -TCNQ ist folglich noch unvollständig. Erst bei Anlegen einer positiven Gatespannung in der zweiten und der dritten Messung können aufgrund des Feldeffekts thermisch generierte Elektronen im LUMO des Pentacens und des F_4 -TCNQs an der Isolatorrenzfläche angereichert werden. Bei Erniedrigung der Gatespannung auf 0 V bleibt der Elektronenüberschuss

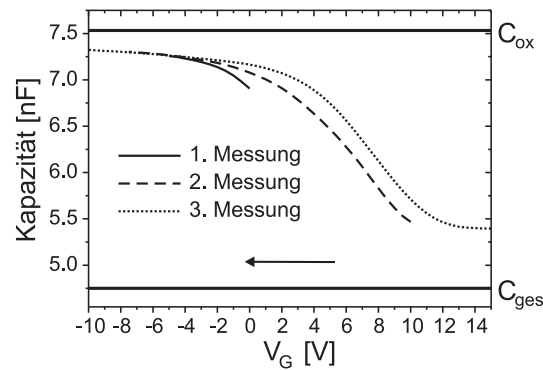


Abbildung 4.6: Kapazitätsverlauf einer grenzflächendotierten MIS-Diode (2 nm 0,7%) in Abhängigkeit der maximal angelegten Gatespannung. Die dargestellten Kurven beziehen sich auf drei aufeinander folgende Messungen. Es ist jeweils der Teil der Messzyklen dargestellt, bei dem die Gatespannung erniedrigt wird (Pfeil).

im F₄-TCNQ erhalten, während die Pentacenmoleküle ihre negative Ladung wieder abgeben. Es ist anzunehmen, dass die Elektronen im LUMO des F₄-TCNQ aufgrund der hohen Elektronegativität der Fluoratome im Zentrum des Moleküls stabilisiert werden können. Somit werden bereits bei positiven Gatespannungen Löcher im Pentacen angereichert, um die negative Ladung der F₄-TCNQ-Moleküle zu kompensieren. Je größer die Gatespannung zu Beginn der Messung ist, desto weiter wird die Messkurve nach rechts verschoben, das heißt, desto mehr F₄-TCNQ-Moleküle werden negativ aufgeladen. Hierbei ist anzumerken, dass es sich in diesem Experiment um eine irreversible Verschiebung handelt.

Zusammenfassend lässt sich über die Dotierung von Pentacen mit F₄-TCNQ aussagen, dass es prinzipiell möglich ist, durch eine Dotierung extrinsische Ladungsträger in eine Pentacenschicht einzubringen. Jedoch ist es schwierig, den Ort der Dotierung und die Dotierkonzentration exakt einzustellen. Der vollständige Elektronentransfer von Pentacen zu F₄-TCNQ bzw. die maximale negative Aufladung der F₄-TCNQ-Moleküle wird erst durch Anlegen eines hinreichend starken elektrischen Feldes, das die Generation von Überschusselektronen hervorruft, erreicht. Ein weiteres Problem stellt die Beweglichkeit der F₄-TCNQ-Moleküle dar. Es ist offensichtlich, dass es aufgrund von Drift und Diffusion von geladenen F₄-TCNQ-Molekülen nicht möglich ist, eine ideale Grenzflächendotierung zu realisieren.

Im Hinblick auf Anwendungen von OFETs ist jedoch eine ideale Grenzflächendotierung im Gegensatz zur Volumendotierung von großer Bedeutung. Die Grenzflächendotierung ermöglicht die gezielte Einstellung der Schwellspannung, ohne die weiteren Tran-

sistoreigenschaften zu verändern. Durch die Einstellung der Schwellspannung können OFETs optimal an die jeweilige elektronische Schaltung und an die zur Verfügung stehende Versorgungsspannung angepasst werden. Im Fall von Inverterschaltungen kann somit die Übergangsspannung und der Verstärkungsfaktor, wie in Abschnitt 1.4 gezeigt, gezielt eingestellt werden.

Um die Realisierung einer Grenzflächendotierung mit F_4 -TCNQ zu verbessern, ist es notwendig, die Beweglichkeit der Moleküle herabzusetzen. Hierzu gibt es folgende Möglichkeiten. Erstens kann man die F_4 -TCNQ-Moleküle chemisch an die Oberfläche des Gateisolators binden, wie es im Fall der Silan-Verbindungen auf einer SiO_2 -Oberfläche bereits realisiert wurde [40, 41], oder zweitens kann das F_4 -TCNQ in Form einer funktionellen Gruppe in ein Polymer integriert werden, das man als dünne Schicht auf den Gateisolator aufbringt.

Kapitel 5

Akkumulation von Elektronen

Der organische Halbleiter Pentacen wurde in der einschlägigen Literatur im Zusammenhang mit OFETs bis vor kurzem ausschließlich als Lochtransporter beschrieben [15]. In diesem Kapitel werden experimentelle Untersuchungen zur Akkumulation von Elektronen vorgestellt, die Aufschluss darüber geben, ob und unter welchen Bedingungen Elektronenleitung in Pentacen möglich ist.

5.1 Die Calcium–Pentacen-MIS-Diode

Die Akkumulation von Elektronen in Pentacen kann mithilfe einer MIS-Diode mit Calciumelektrode charakterisiert werden [43]. Die Austrittsarbeit von Calcium (2,9 eV) [27] ist an die Elektronenaffinität E_a von Pentacen (2,87 eV) [21] angepasst, was die Injektion von Elektronen in die LUMOs ermöglicht. Die hier vorgestellte MIS-Diode ist auf einem p-dotierten Si-Substrat mit einer 200 nm dicken SiO_2 Schicht aufgebaut. Auf einer Fläche von $0,25 \text{ cm}^2$ ist eine 200 nm dicke Pentacen und eine 60 nm dicke Calciumschicht aufgebracht. Analog zur Charakterisierung der Akkumulation von Löchern in Kapitel 3 wird an diesem Bauelement zunächst die Abhängigkeit der Kapazität von der Gatespannung mittels Impedanzmessung bei 100 Hz analysiert.

In Abbildung 5.1(a) ist die Kapazität der MIS-Diode in Abhängigkeit der Gatespannung im Bereich von -40 V und $+40 \text{ V}$ dargestellt. Im Gegensatz zur Impedanzmessung an der Gold–Pentacen-MIS-Diode ist hier nur eine geringe Abhängigkeit der Kapazität von der Gatespannung zu erkennen. Mittels Impedanzmessung kann kein signifikanter Feldeffekt nachgewiesen werden. Der bestimmte Wert der Kapazität entspricht einem dielektrischen Verhalten der Pentacenschicht, das heißt, es können keine beweglichen Elektronen an der Isolatorgrenzfläche akkumuliert werden.

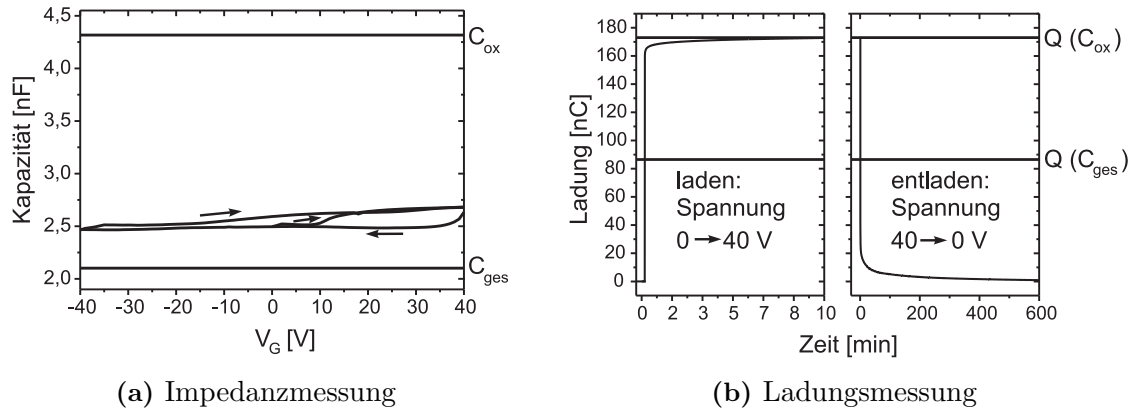


Abbildung 5.1: Kapazitätsbestimmung an einer Pentacene-MIS-Diode mit Calciumelektrode mittels Impedanzmessung bei 100 Hz (a) und Ladungsmessungen (b). Die Ladungsmessung links zeigt das Aufladen der Probe mit Elektronen und die Ladungsmessung rechts das Entladen der Probe.

Um zu prüfen, ob Elektronen in die Pentacenschicht injiziert werden und ob sie von der Calciumelektrode durch die Pentacenschicht zur Isolatorgrenzfläche transportiert werden können, werden Ladungsmessungen an der MIS-Diode durchgeführt. Hierzu wird jeweils eine Spannungsstufe an die MIS-Diode angelegt und die Ladung, die auf das Bauelement fließt, gemessen. Die Ladungsmessung links in Abbildung 5.1(b) zeigt, dass die Ladung, die unmittelbar nach dem Anlegen einer Spannungsstufe von 0 V auf +40 V auf die Probe fließt, nahezu $C_{ox} \cdot \Delta V$ entspricht. Die Ladungsmenge $C_{ox} \cdot \Delta V$ beträgt 172 nC und ist durch eine schwarze Linie gekennzeichnet. Nach etwa 10 min wird diese Ladungsmenge erreicht, wobei kein weiterer Anstieg der Ladung folgt. Der Einfluss von Leckströmen durch die Oxidschicht kann folglich vernachlässigt werden.

Der Entladevorgang beim Kurzschließen der Probe benötigt hingegen etwa das 100-fache der Zeit des Ladevorgangs, wie in Abbildung 5.1(b) rechts zu erkennen ist. Erst ca. 10 h nach dem Kurzschließen der Probe ist der Entladevorgang abgeschlossen. Dieses Experiment zeigt, dass Elektronen über die Calciumelektrode injiziert werden können und bis zur Oxidgrenzfläche wandern. Der lang andauernde Entladevorgang deutet jedoch darauf hin, dass sich an der Oxidgrenzfläche tiefe Elektronenfallen befinden.

Die durch Impedanzmessung bestimmte Kapazität dieser Probe zeigt daher kaum eine Erhöhung der Kapazität beim Anlegen einer positiven Spannung, wie in Abbildung 5.1(a) zu erkennen ist. Das bedeutet, dass die Elektronen, die sich an der Isolatorgrenzfläche befinden, dem Wechselfeld von 100 Hz, das zur Impedanzmessung verwendet wird, nicht folgen können. Für die Impedanzmessung entspricht die MIS-Diode einer Reihen-

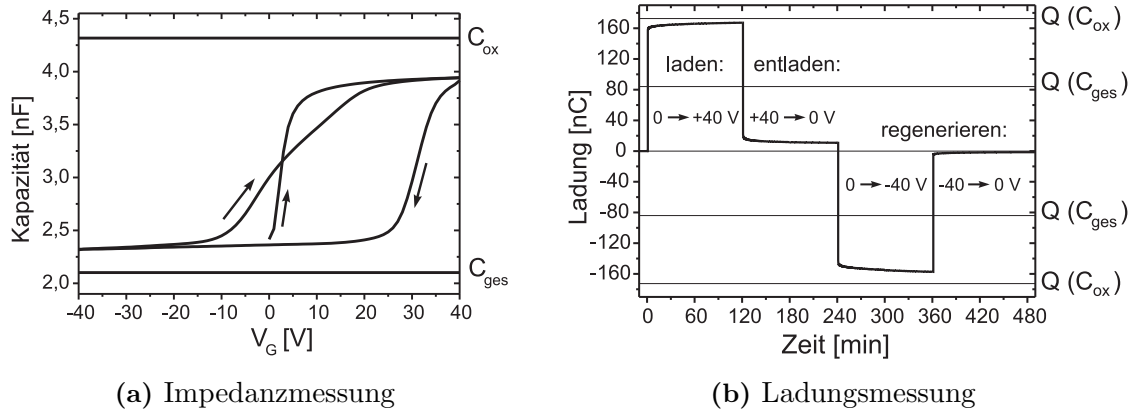


Abbildung 5.2: Kapazitätsbestimmung an einer calciumdotierten Pentacen-MIS-Diode mit Calciumelektrode mittels Impedanzmessung bei 100 Hz (a) und Ladungsmessungen (b). Die Ladungsmessung zeigt das Laden und Entladen der Probe mit Elektronen und die Regeneration bei Anlegen einer negativen Gatespannung.

schaltung zweier Kondensatoren mit der Gesamtkapazität C_{ges} , in deren Mitte sich eine statische Aufladung befindet.

Die geringe dynamische Kapazität steht im Einklang mit der langen statischen Entladezeit dieser Anordnung. Aufgrund der fehlenden Beweglichkeit der akkumulierten Elektronen ist es nicht möglich, auf Basis der hier vorgestellten MIS-Diode einen n-Kanal OFET zu realisieren.

In einem nächsten Schritt wird nun versucht, die Elektronenfallen mithilfe einer Grenzflächendotierung zu kompensieren. Die Idee ist hierbei, dass bei hinreichender Kompensation der Fallen durch Donatoren die akkumulierten Elektronen nicht mehr in Fallen gelangen können und somit beweglich bleiben. Als Elektronendonator können Metalle mit niedriger Austrittsarbeit dienen, da sie leicht ein Elektron an ihre Umgebung abgeben können.

Zur Grenzflächendotierung der hier vorgestellten MIS-Diode wird eine 0,6 nm dicke Calciumschicht auf die SiO_2 -Oberfläche aufgebracht, bevor die Pentacenschicht abgeschieden wird. Die aufgetragenen Calciumatome dienen hierbei als Elektronendonatoren und bilden keine metallische Schicht, das heißt, es tritt keine Querleitfähigkeit an der Oberfläche auf. Die Calciumschicht an der Isolatorgrenzfläche hat jedoch einen signifikanten Einfluss auf die Beweglichkeit der akkumulierten Elektronen in der MIS-Diode.

In Abbildung 5.2(a) ist zu erkennen, dass die aus der Impedanzmessung resultierende Kapazität der grenzflächendotierten Probe bei positiver Gatespannung signifikant zunimmt und die Grenzkapazität C_{ox} nahezu erreicht wird. Dieses Experiment zeigt,

dass die Akkumulation von beweglichen Elektronen an der Oxidgrenzfläche möglich ist. Offensichtlich wirkt das Calcium aufgrund seiner niedrigen Austrittsarbeit als Elektronendonator bzw. verursacht eine grenzflächennahe n-Dotierung, was dazu führt, dass Elektronenfallen an der Isolatorgrenzfläche gefüllt werden und zumindest ein Teil der akkumulierten Elektronen frei beweglich bleibt.

Jedoch unterliegt der mittels Impedanzmessung bestimmte Kapazitätsverlauf einer ausgeprägten Hysterese. Bei Erniedrigung der Gatespannung von +40 V nimmt die Kapazität stark ab und erreicht bereits bei +25 V ihren Minimalwert.

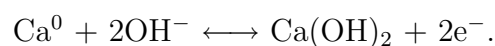
Offensichtlich wird immer noch ein großer Teil der akkumulierten Elektronen gefangen und nur ein kleiner Teil ist wirklich frei beweglich. Mit abnehmender Gatespannung fließt zunächst der Anteil der frei beweglichen Elektronen aus dem Bauelement heraus während der Anteil an gefangenen Elektronen zurückbleibt. Die gefangenen Elektronen bewirken nun eine Raumladung, die ein elektrisches Feld aufbaut, welches dem Gate-Feld entgegenwirkt. Die Kapazität in der Impedanzmessung fällt folglich auf ihren Minimalwert zurück.

Die Ladungsmessung, dargestellt in Abbildung 5.2(b), zeigt, dass beim Laden der MIS-Diode (Spannungsstufe $0 \rightarrow +40$ V) weniger Ladung in das Bauelement fließt als im undotierten Fall (Abbildung 5.1(b)) und die der Grenzkapazität entsprechende Ladung von 172 nC selbst nach 2 h nicht erreicht wird. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass durch die Calciumdotierung die effektive Isolatorschichtdicke zunimmt bzw. die Befüllung von elektronischen Zuständen an der Isolatorgrenzfläche verhindert wird. Die maximale Ladung, die nach Anlegen der Spannungsstufe $0 \rightarrow +40$ V auf die dotierte MIS-Diode fließt, beträgt 167 nC, was einer Zunahme der effektiven Isolatorschichtdicke um 6 nm entspricht. Beim Entladen der Probe (Spannungsstufe $+40 \rightarrow 0$ V) beobachtet man, dass im Gegensatz zur undotierten Probe der Entladevorgang unvollständig ist und die Kurve nach etwa 10 min einen nahezu konstanten Wert erreicht. Nach dieser Zeit befindet sich noch etwa 10% der aufgebrachten Ladung auf der Probe, wobei sich die Ladungsmenge, selbst wenn die Probe für 10 h kurzgeschlossen wird, nicht wesentlich verringert.

Aus den bisher diskutierten Messungen lernt man, dass sich in der dotierten Probe zwar die Gesamtzahl an Fallen verringert hat und somit die Akkumulation von beweglichen Elektronen möglich ist, jedoch zusätzliche, noch tiefere Fallen hinzugekommen sind. Diese durch die Calciumdotierung entstandenen tiefen Fallen können durch Anlegen einer negativen Gatespannung wieder entleert werden, wie in Abbildung 5.2(b) zu erkennen ist. Schließt man die Probe kurz, nachdem man für einige Zeit eine negative Gatespannung angelegt hat, so wird der Ausgangszustand von 0 nC wieder erreicht.

Um dieses im Folgenden als Regeneration bezeichnete Entleeren der Fallen zu erreichen, genügt es bereits die negative Gatespannung für einige Sekunden anzulegen. Die Regeneration kann auf folgende Weisen erklärt werden: Bei negativen Gatespannungen verringert sich das elektrische Feld, das aufgrund der negativ geladenen Grenzfläche über der SiO₂-Schicht abfällt. Somit ist ein Herausdrängen der Elektronen durch das im organischen Halbleiter herrschende elektrische Feld möglich. Außerdem kann eine Rekombination mit thermisch generierten Löchern, die durch das negative Gate-Potential angereichert werden (Inversion), stattfinden.

Aufgrund der soeben beschriebenen Beobachtungen bezüglich der Hysterese kann die n-Dotierung des Pentacens nicht alleine durch einen statistischen bzw. thermisch aktivierten Elektronentransfer erklärt werden. Als möglichen weiteren Mechanismus kann folgende elektrochemische Reaktion des Calciums mit freien OH-Gruppen an der SiO₂-Oberfläche in Betracht gezogen werden:



Bei der Bildung von Ca(OH)₂ können pro Ca-Atom zwei an OH-Gruppen gefangene Elektronen befreit werden. Bei Anlegen einer positiven Gatespannung dissoziiert das Ca(OH)₂, wobei freie OH-Gruppen entstehen, die wieder als Elektronenfallen wirken können. Bei der Regeneration, das heißt, bei Anlegen einer negativen Gatespannung, bildet sich erneut Ca(OH)₂, wobei die Elektronen wieder befreit werden.

Die Regeneration der Probe spiegelt sich auch in der Impedanzmessung wider. Erhöht man die Spannung von −40 V nach +40 V, so resultiert ein Kapazitätsanstieg bereits bei negativen Spannungen als Konsequenz der n-Dotierung. Die anfängliche Messkurve (0 → +40 V) zeigt bei 0 V eine niedrigere Kapazität als die Messung im zweiten Zyklus. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass die extrinsischen Elektronen der Calciumdotierung im Ausgangszustand der MIS-Diode gefangen sind und durch Anlegen einer negativen Spannung befreit werden können.

Der Kapazitätsanstieg im zweiten Zyklus verläuft jedoch flacher als die anfängliche Messkurve, was auf Basis der bisher diskutierten Messungen nicht erklärt werden kann. Vermutlich sind Elektronen, die während des ersten Ladevorgangs in flachen Fallen im Volumen der Pentacenschicht gefangen sind, dafür verantwortlich. Durch die daraus resultierende negative Raumladung wird das elektrische Feld in der Weise abgeschirmt, dass die Injektion von Elektronen über die Calciumelektrode verzögert stattfindet. Schließt man die Probe nach der Regeneration für einige Stunden kurz, so erhält man wieder den anfänglichen Kapazitätsverlauf.

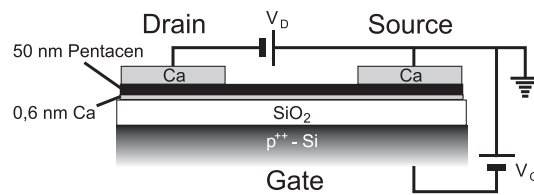


Abbildung 5.3: Aufbau eines n-Kanal OFETs auf Basis von grenzflächendotiertem Pentacen. Die Kanallänge und Breite betragen $100\ \mu\text{m}$ und $0,8\ \text{cm}$.

Man kann zeigen, dass die Calciumdotierung der SiO_2 -Oberfläche, außer dass sie die Akkumulation von Elektronen ermöglicht, zusätzlich eine Falle für Löcher darstellt. Hierzu wurde eine Pentacen-MIS-Diode mit calciumdotierter Grenzfläche unter Verwendung einer Goldelektrode hergestellt. Dieses Bauelement besitzt unabhängig von der angelegten Gatespannung stets die Kapazität, die einem dielektrischen Verhalten des Pentacens entspricht. Es kann folglich keine Akkumulation von beweglichen Löchern auf einer calciumdotierten Grenzfläche nachgewiesen werden.

5.2 Der n-Kanal OFET auf Basis von grenzflächendotiertem Pentacen

Man kann zeigen, dass durch Grenzflächendotierung mit Ca die Akkumulation von beweglichen Elektronen erreicht werden kann. Eine derart modifizierte Oberfläche sollte den lateralen Transport von Elektronen ermöglichen. Zur Aufklärung dieser Fragestellung wurde ein n-Kanal OFET auf Basis von grenzflächendotiertem Pentacen aufgebaut und seine Eigenschaften charakterisiert [43].

Der OFET ist analog zur MIS-Diode auf dem gleichen Substrat aufgebaut, wie in Abbildung 5.3 zu erkennen ist. Auf der $200\ \text{nm}$ dicken SiO_2 -Schicht sind $0,6\ \text{nm}$ Ca und $50\ \text{nm}$ Pentacen abgeschieden. Darauf befinden sich im Abstand von $100\ \mu\text{m}$ die Source- und Drainelektroden aus Calcium, wobei die Kanalbreite $0,8\ \text{cm}$ beträgt. Die Kennlinien des Transistors sind in Abbildung 5.4 dargestellt und beziehen sich auf Messungen bei denen die jeweils variierte Spannung zuerst von $0\ \text{V}$ auf $100\ \text{V}$ erhöht und schließlich von $100\ \text{V}$ auf $0\ \text{V}$ erniedrigt wird. Dieser Messvorgang ist durch Pfeile an den Messkurven verdeutlicht.

Die Ausgangskennlinien in Abbildung 5.4(a) sind für Gatespannungen in Schritten von $20\ \text{V}$ und die Transferkennlinien in Abbildung 5.4(b) für zwei verschiedenen Vorbedingungen des Transistors bei konstanter Drainspannung $V_D = 100\ \text{V}$ dargestellt. Zur

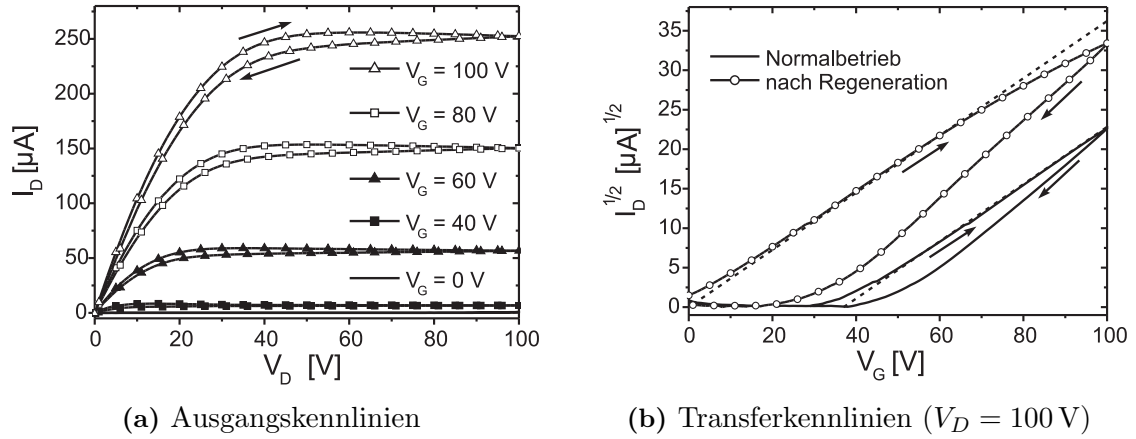


Abbildung 5.4: Ausgangs- und Transferkennlinien des n-Kanal OFETs auf Basis von calcium-dotiertem Pentacen. Die Richtung, in der die Kennlinien aufgenommen sind, ist jeweils durch Pfeile verdeutlicht. Die Ladungsträgerbeweglichkeit für Elektronen beträgt $0,19 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, die Schwellspannung im Normalbetrieb 37 V und nach Regeneration 0 V .

Verdeutlichung der zu erwartenden quadratischen Abhängigkeit von der Gatespannung ist der Drainstrom in den Transferkennlinien als Quadratwurzel aufgetragen. Anhand des Sättigungsverhaltens in den Ausgangskennlinien und der quadratischen Abhängigkeit von der Gatespannung in den Transferkennlinien kann gezeigt werden, dass das hier vorgestellte Bauelement als n-Kanal OFET arbeitet. Es ist kein Transport von Löchern zu erkennen, das heißt, der OFET arbeitet ausschließlich im unipolaren Modus. Jedoch zeigen sowohl die Ausgangs- als auch die Transferkennlinien eine Abhängigkeit von der Richtung der Messung. Beim Erhöhen der angelegten Spannung wird jeweils ein höherer Strom beobachtet als beim darauf folgenden Erniedrigen. In den Ausgangskennlinien kann diese Beobachtung auf einem zeitlich abfallenden Strom während des Transistorbetriebs zurückgeführt werden. In den Transferkennlinien spiegelt sich zusätzlich die in Abschnitt 5.1 diskutierte Hysterese wider.

Im Hinblick auf die Überprüfung der Anwendbarkeit eines solchen OFETs in elektronischen Schaltkreisen ist es unerlässlich, den zeitlichen Abfall des Strom während des Transistorbetriebs, das heißt die Dynamik, eingehend zu studieren. Hierzu wird die Drainspannung und die Gatespannung gleichzeitig von 0 V stufenförmig auf $+80 \text{ V}$ erhöht und der zeitliche Verlauf des Drainstroms innerhalb von 60 s aufgenommen.

In Abbildung 5.5 ist der Drain-Strom in logarithmischer Darstellung über der Zeit für drei aufeinander folgende Messungen unter verschiedenen Vorbedingungen des Transistors aufgetragen, wobei die Spannungsstufe jeweils nach 3 s erfolgt. Die Kurve von Messung 1 bezieht sich auf den Transistor direkt nach der Regeneration. Die Regenera-

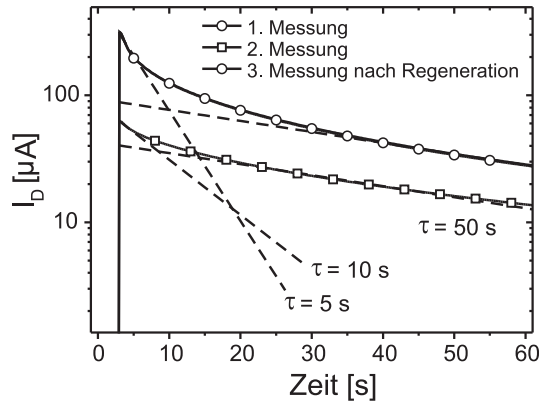


Abbildung 5.5: Zeitabhängige Messung des Drain-Stromes nach gleichzeitigem Anlegen von $V_G = +80\text{ V}$ und $V_D = +80\text{ V}$. Der Kurvenverlauf von Messung 3 stimmt mit dem von Messung 1 überein.

tion des Transistors wurde vergleichbar zur Regeneration der MIS-Diode durchgeführt, indem man bei $V_D = 0\text{ V}$ für 1 min eine negative Gatespannung von -80 V anlegt. Nach der 1. Messung wurde die Probe für 1 min kurzgeschlossen ($V_G = 0\text{ V}$, $V_D = 0\text{ V}$), worauf für die 2. Messung wiederum eine Spannungsstufe für V_D und V_G von 0 V auf $+80\text{ V}$ angelegt wurde und der zeitliche Verlauf des Drainstroms während 60 s aufgezeichnet wurde. Die Kurve der 2. Messung zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die der ersten Messung, wobei jedoch der Strom um einen Faktor 2–3 kleiner ist und der anfängliche Stromabfall schwächer ausgeprägt ist. Analog zu den Beobachtungen an der MIS-Diode reicht das Kurzschließen des Transistors nicht aus, um den ursprünglichen Zustand wiederherzustellen.

Um zu zeigen, dass der niedrigere Strom in der zweiten Messung nicht auf Degradation des Transistors zurückzuführen ist, wird der Transistor nach der zweiten Messung regeneriert, indem man für eine Minute eine Drainspannung und Gatespannung von -80 V anlegt. Die darauf folgende dritte Messung des Drainstroms zeigt exakt den gleichen zeitlichen Verlauf wie in der ersten Messung. Der ursprüngliche Zustand kann folglich wiederhergestellt werden.

Analog zu den Ladungsmessungen an der MIS-Diode können Elektronenfallen, die sich an der Isolatorgrenzfläche befinden, nur durch Anlegen einer negativen Gatespannung wieder vollständig entleert werden. Während des Betriebs des Transistors werden die freien Fallen sukzessive wieder aufgefüllt, was zur Abnahme des Anteils freier Ladungsträger und somit zur Abnahme des Drainstroms führt.

Der zeitliche Verlauf des Drainstroms lässt sich als eine Überlagerung mehrerer Zerfallsprozesse beschreiben. Hierbei kann man das Abfallen des Drainstroms grundsätzlich in zwei Regime einteilen. Einen schnellen Abfall direkt zu Beginn der Messung und einen langsameren Abfall, der den Verlauf des Drainstroms nach einer Zeit von etwa 30 s in der 1. Messung und 20 s in der 2. Messung dominiert. Der zeitliche Verlauf des Drainstroms wird hier durch ein exponentielles Zerfallsgesetz approximiert. Der langsamere Abfall des Drainstroms kann für alle drei Messungen hinreichend durch einen Zerfall mit der Zeitkonstanten $\tau = 50$ s beschrieben werden, wie in Abbildung 5.5 durch gestrichelte Linien verdeutlicht ist. Der schnelle Abfall des Drainstroms im jeweils ersten Regime kann hingegen nicht vollständig durch eine einzige Zeitkonstante beschrieben werden, sondern stellt eine Überlagerung mehrerer Zerfallsprozesse dar. In der 1. Messung kann eine mittlere Zeitkonstante von 5 s und für die 2. Messung eine mittlere Zeitkonstante von 10 s angenommen werden.

Da gefangene Ladungsträger dem elektrischen Feld der Gateelektrode entgegenwirken, jedoch nicht am Stromfluss teilnehmen, kann man das zeitliche Abfallen des Stroms auch als eine effektive Zunahme der Schwellspannung des Transistors während des Betriebs beschreiben. Dieser Effekt spiegelt sich in den Transferkennlinien in Abbildung 5.4(b) wider. Wird der Transistor im Normalbetrieb mit einer Gatespannung im Bereich zwischen 0 V und 100 V und einer Drainspannung von 100 V betrieben, so ergibt sich eine Schwellspannung von 37 V und ein hystereseartiges Verhalten der Transferkennlinie. Nach Regeneration des Transistors durch Anlegen einer Gatespannung von -100 V für 5 s verschiebt sich die Schwellspannung zu 0 V, wobei die Hysterese zunimmt. Die Ladungsträgerfallen sind nach der Regeneration weitgehend entleert und erlauben die Akkumulation von beweglichen Elektronen bereits bei 0 V. Da die Anzahl der Fallen, die während der Messung nach der Regeneration befüllt werden, höher ist, als es im Normalbetrieb der Fall ist, ist die Hysterese stärker ausgeprägt. Auf Basis der OFET Kennlinien in Abbildung 5.4 sind jedoch aufgrund der Messmethode mit variabler Integrationszeit (siehe Abschnitt 2.3) keine quantitativen Aussagen über die Dynamik des Befüllens der Fallen möglich.

Beide Transferkennlinien zeigen bei Erhöhung der Gatespannung von 0 V auf 100 V in der obigen Darstellung über einen großen Bereich einen linearen Anstieg mit der gleichen Steigung, was durch die beiden parallelen gestrichelten Linien hervorgehoben ist. Die aus dieser Steigung bestimmte Ladungsträgerbeweglichkeit für Elektronen beträgt $0,19 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

An dieser Stelle ist anzumerken, dass der hier vorgestellte OFET vor der elektrischen Charakterisierung einer Konditionierung unterzogen wurde. Hierbei handelt es sich um

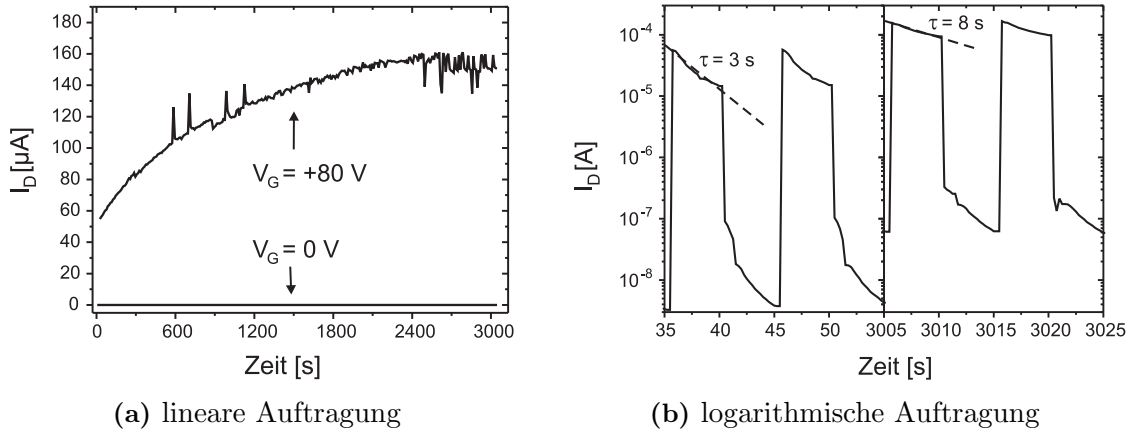


Abbildung 5.6: Konditionierung des Transistors. Bei konstanter Drainspannung $V_D = 80\text{ V}$ wird in Intervallen von 5 s die Gatespannung zwischen 0 V und +80 V geschaltet. Die logarithmische Darstellung des Drainstroms in (b) zeigt jeweils einen Ausschnitt zu Beginn und gegen Ende der Konditionierung.

einen irreversiblen Prozess, bei dem sich die Transporteigenschaften der Elektronen im OFET-Kanal bezüglich der Ladungsträgerbeweglichkeit und der Dynamik verändern. Die Durchführung der Konditionierung sowie die Auswirkungen dieses Vorgangs auf die Eigenschaften des OFETs soll im Folgenden beschrieben werden. Zur Konditionierung wird für 50 min eine konstante Drainspannung von +80 V angelegt und die Gatespannung in Intervallen von 5 s zwischen 0 V und +80 V geschaltet. In Abbildung 5.6 ist der Drainstrom in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen, wobei im Graph (a) eine lineare Auftragung des Drainstroms über die gesamte Zeit der Konditionierung und in Graph (b) eine logarithmische Auftragung des Drainstroms für zwei Zeitintervalle zu Beginn und gegen Ende der Konditionierung dargestellt ist.

Die lineare Darstellung zeigt den Drainstrom jeweils zu einem Zeitpunkt 750 ms nach dem Schalten der Gatespannung für $V_G = +80\text{ V}$ und $V_G = 0\text{ V}$. Anhand der linearen Auftragung ist zu erkennen, dass der maximale Drainstrom während der Konditionierung von 50 μA auf 160 μA , das heißt um einen Faktor 3 zunimmt. Ebenso ändert sich das dynamische Verhalten des Transistors, wie anhand der logarithmischen Auftragung des Drainstroms für die beiden Zeitintervalle zu erkennen ist. Zu Beginn der Konditionierung findet ein stärkerer zeitlicher Abfall des Drainstroms als gegen Ende der Konditionierung statt. Diese Beobachtung trifft sowohl auf den eingeschalteten Transistor ($V_G = 80\text{ V}$) als auch auf den Transistor unmittelbar nach dem Abschalten ($V_G = 0\text{ V}$) zu. Die Zeitkonstante τ unmittelbar nach dem Einschalten des Transistors vergrößert sich während der Konditionierung von 3 s auf 8 s. Die aus den Transferkennlinien des Transistors vor

der Konditionierung bestimmte Elektronen-Beweglichkeit beträgt $0,04 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, das heißt, durch die Konditionierung kann eine Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit um einen Faktor 5 erzielt werden.

Die Ursache der Verbesserung der Transistoreigenschaften durch die Konditionierung ist nicht vollständig verstanden. Zur Erklärung der beobachteten Veränderungen der Transistoreigenschaften lassen sich folgende Hypothesen aufstellen. Zum einen können sich durch das ständige Ein- und Ausschalten des Transistors Perkulationspfade im Kanal bilden, die einen höheren Stromfluss gewährleisten. Als zweite Ursache kann angenommen werden, dass sich während der Konditionierung die SiO_2 -Ca-Pentacen Grenzfläche erwärmt und eine thermisch aktivierte chemische Reaktion stattfindet, sodass ein Teil der tiefen Elektronenfallen eliminiert wird. Es gibt jedoch keine eindeutigen experimentellen Hinweise, die für eine thermisch aktivierte chemische Reaktion sprechen. Wird der Transistor anstelle der Konditionierung für eine Stunde auf 60°C erwärmt, ist kein signifikanter Unterschied zu den ursprünglichen Kennlinien zu erkennen. Führt man an der in Abschnitt 5.1 vorgestellten MIS-Diode eine zum Transistor vergleichbare Konditionierung durch, indem man die Gatespannung in kurzen Zeitintervallen zwischen -40 und $+40 \text{ V}$ schaltet, ist ebenfalls kein Unterschied der charakteristischen Akkumulationseigenschaften zu erkennen. Diese beiden Experimente sprechen eher dafür, dass der laterale Transport von Ladungsträgern und somit die Bildung von Perkulationspfaden im Kanal des Transistors für den Effekt der Konditionierung verantwortlich ist.

5.3 Alternative Grenzflächenmodifizierung

An dieser Stelle stellt sich die Frage, ob die Akkumulation von beweglichen Elektronen in einer Pentacenschicht ausschließlich mithilfe einer n-Dotierung an der Isolatorgrenzfläche ermöglicht werden kann. Da in den meisten Arbeiten zu OFETs SiO_2 als Isolator verwendet wird, bleibt zu untersuchen, ob die Oberfläche des SiO_2 für die Verhinderung des Transports akkumulierter Elektronen verantwortlich ist.

Neueste Untersuchungen zeigen, dass OH-Gruppen an einer SiO_2 -Oberfläche tiefe Elektronenfallen verursachen und somit den Elektronentransport unterbinden. [44]. Die Realisierung alternativer Isolatorschichten, die bezüglich ihres Leckstrom-Verhaltens eine ausreichende Qualität für OFETs besitzen, ist jedoch schwierig [45, 46]. Um den Einfluss der Grenzfläche eines alternativen Isolatormaterials zu charakterisieren, genügt es, eine dünne Schicht des zu untersuchenden Materials auf die bisher verwendete SiO_2 -Oberfläche aufzubringen [47]. Als Isolatormaterial wird Polymethylmethacrylat (PMMA) verwendet, das aus einer 2%igen THF-Lösung bei 3000 U/min auf das Si-Substrat auf-

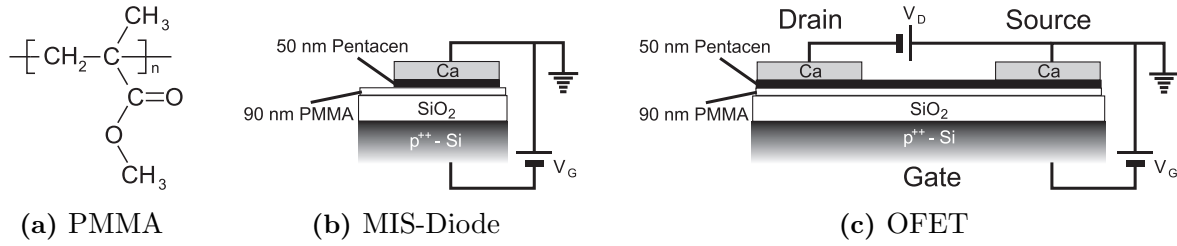


Abbildung 5.7: Alternative Oberflächenmodifizierung mit PMMA.

geschleudert wird, woraus sich eine Schichtdicke von 90 nm ergibt. PMMA ist als geeigneter Isolator für p-Kanal OFETs, in denen Pentacen als organischer Halbleiter eingesetzt wird, bekannt [47]. Dieses Material besitzt keine OH-Gruppen, wie anhand der in Abbildung 5.7(a) dargestellten Strukturformel zu erkennen ist. Zunächst wird die Akkumulation von Elektronen auf dem modifizierten Substrat mithilfe einer MIS-Diode mit Calciumelektrode, wie in Abbildung 5.7(b) gezeigt, charakterisiert. Die Fläche der Pentacenschicht und der Calciumelektrode beträgt $0,2 \text{ cm}^2$.

Die Abhängigkeit der Kapazität von der Gatespannung ist in Abbildung 5.8(a) dargestellt. Die theoretischen Grenzkapazitäten C_{ges} und C_{iso} sind jeweils durch eine Linie hervorgehoben. Zur Berechnung dieser Werte wird als Dielektrizitätszahl von PMMA der Wert $\varepsilon = 3,6$ verwendet [48]. Es ist zu erkennen, dass ein Kapazitätsanstieg bei Erhöhung der Gatespannung stattfindet und die Grenzkapazität C_{iso} nahezu erreicht wird. Es ist folglich möglich, bewegliche Elektronen an der Isolatorgrenzfläche zu akkumulieren. Bei negativen Gatespannungen wird jedoch der Wert von C_{ges} nicht erreicht, das heißt, dass keine vollständige Verarmung von Ladungsträgern innerhalb der Pentacenschicht erreicht werden kann. Die Hysterese des Kapazitätsverlaufs ist im Vergleich zur Calcium-dotierten Probe schwächer ausgeprägt.

Um zu überprüfen, ob die akkumulierten Elektronen auch lateral beweglich sind, wird in dieser Weise ein OFET, wie in Abbildung 5.7(c) dargestellt, realisiert. In Abbildung 5.8(b) sind zwei Transferkennlinien des OFETs mit PMMA Zwischenschicht und Calciumelektroden dargestellt. In beiden Kennlinien beobachtet man einen quadratischen Anstieg des Drainstroms im Bereich von hohen Gatespannungen, woraus man eindeutig auf Elektronentransport im Kanal schließen kann. Dieses Verhalten ist jeweils durch gestrichelte Linien hervorgehoben. Im Bereich niedriger Gatespannungen ist ebenfalls ein Anstieg des Drainstroms zu erkennen. Dieser Strom ist auf den Transport von Löchern im Kanal zurückzuführen, die über die Drain-Elektrode injiziert werden. Analog zum Kapazitätsverlauf der MIS-Diode zeigt sich auch hier, dass es nicht möglich ist, eine vollständige

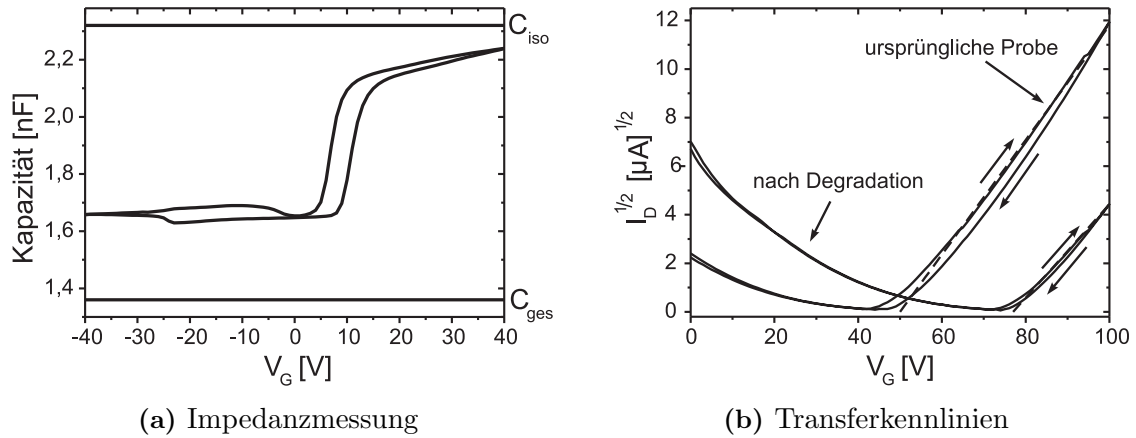


Abbildung 5.8: Kapazitätsverlauf der MIS-Diode und Transferkennlinien des OFETs. Beide Messungen beziehen sich auf Proben mit PMMA-Zwischenschicht.

ge Ladungsträgerverarmung zu erreichen. Der Transistor mit PMMA-Zwischenschicht zeigt ambipolaren Charakter, das heißt keinen reinen unipolaren Ladungstransport, was die Einsatzmöglichkeit dieses Transistors in CMOS-Schaltungen einschränkt. Jedoch ist die Hysterese im Vergleich zur calciumdotierten Probe schwächer ausgeprägt.

Aus dem Verlauf des Drainstroms bei Erhöhung der Gatespannung erhält man für die ursprüngliche Probe eine Elektronenbeweglichkeit von $0,12 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und eine Schwellspannung von 50 V. Ein OFET mit vergleichbaren Eigenschaften wurde vor kurzem von Yasuda et al. vorgestellt, wobei jedoch die Ladungsträgerbeweglichkeit für Elektronen um mehr als drei Größenordnungen geringer war [49].

Der hier vorgestellte Transistor unterliegt jedoch einer irreversiblen Degradation während des Betriebs. Die zweite Kennlinie in Abbildung 5.8(b) zeigt das Verhalten der gleichen Probe nach Degradation. Die Degradation wurde vollzogen, indem bei angelegter Drainspannung von 100 V die Gatespannung fünf Mal mit einer Rate von $(2 \frac{\text{V}}{\text{s}})$ von 0 V auf 100 V erhöht und wieder erniedrigt wurde. Hierbei stieg die Schwellspannung auf einen Wert von 77 V und die Elektronenbeweglichkeit sank auf $0,08 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Gleichzeitig trat eine Erhöhung des Drainstroms bei niedrigen Gatespannungen auf.

Das Erhöhen der Schwellspannung und die Erhöhung des Drainstroms bei niedrigen Gatespannungen lassen sich auf eine irreversible, negative elektrostatische Aufladung des PMMAs zurückführen, die der Akkumulation von Elektronen entgegenwirkt und die Anreicherung von Löchern begünstigt. Diese Aufladung äußert sich in einer Verschiebung der Transferkennlinie zu höheren Gatespannungen, da eine negative elektrostatische Aufladung der Isolatorschicht einer effektiven Erniedrigung der Gatespannung entspricht. In

Abbildung 5.8(b) ist zu erkennen, dass die Transferkennlinie nach der Degradation um ca. 30 V nach rechts verschoben ist und nahezu den gleichen Verlauf der ursprünglichen Probe aufweist. Als Ursache der irreversiblen elektrostatischen Aufladung kommen die Carbonylgruppen C=O in Frage, da sie sich leicht durch Aufnahme eines Elektrons zu C-O⁻ reduzieren lassen.

In einem weiteren Experiment wurde auf die PMMA-Schicht eine 0,6 nm dicke Calciumschicht aufgebracht. Falls das Calcium wie auf einer SiO₂-Oberfläche auch hier als Elektronendonator wirkt, ist mit einer Abnahme der Schwellspannung zu rechnen. In diesem Transistor konnte jedoch kein Ladungstransport nachgewiesen werden. Die Calciumatome auf der PMMA-Schicht verhindern die Akkumulation von beweglichen Elektronen. Die Ursache für dieses Verhalten ist jedoch ungeklärt.

Zusammenfassend kann aus diesem Experiment geschlossen werden, dass eine n-Dotierung nicht zwingend notwendig ist, um einen n-Kanal OFET auf Basis von Pentacen zu realisieren. Die Elektronenbeweglichkeit des OFETs mit Calciumdotierung ist vergleichbar zu der des OFETs mit PMMA Zwischenschicht. Das ambipolare Verhalten von Pentacen ist folglich eine intrinsische Materialeigenschaft, die eine große Empfindlichkeit gegenüber Modifizierungen der Isolatorgrenzfläche aufweist. Dieses Konzept der Grenzflächenmodifizierung lässt sich, wie aktuelle Forschungsergebnisse zeigen, auch auf andere Materialien übertragen. So zeigen zum Beispiel Thiophene, Fluorene und PPVs, die in OFETs bisher nur als Lochleiter bekannt waren, unter Verwendung einer geeigneten Isolatorgrenzfläche Elektronentransport mit Ladungsträgerbeweglichkeiten, die vergleichbar zu den jeweiligen Löcher-Beweglichkeiten sind [44].

Kapitel 6

Anwendungen von ambipolaren organischen Halbleitern

In den vorangegangenen Kapiteln wurde gezeigt, dass der organische Halbleiter Pentacen sowohl für p-Kanal als auch für n-Kanal OFETs mit vergleichbaren Ladungsträgerbeweglichkeiten eingesetzt werden kann. Diese als ambipolar bezeichnete Eigenschaft des Pentacens trifft, wie neueste Forschungsergebnisse zeigen, auch auf viele andere organische Halbleiter zu, wobei die Beschaffenheit der Isolatorgrenzfläche für die Funktionsweise der OFETs entscheidend ist [43, 44]. Hieraus eröffnen sich eine Vielzahl an neuen Möglichkeiten in der Anwendung, da organische Halbleiter in OFETs bisher nur als Elektronentransporter oder als Lochtransporter bekannt waren, bzw. sich die Ladungsträgerbeweglichkeiten stark unterschieden. In diesem Kapitel sollen zwei Anwendungen von ambipolaren Materialien vorgestellt werden: Als erstes der CMOS-Inverter als einfachster Vertreter komplementärer Schaltungen und zweitens der ambipolare OFET, der die Grundlage für ein regelbares Licht-emittierendes Bauelement darstellt.

6.1 Der organische CMOS-Inverter

In diesem Abschnitt wird ein organischer CMOS-Inverter vorgestellt, der erstmals unter Verwendung eines einzigen Transportmaterials realisiert werden konnte [50, 51]. In Abbildung 6.1(a) ist der schematische Aufbau des organischen CMOS-Inverters in der Draufsicht und als Querschnitt dargestellt. Der CMOS-Inverter besteht aus einem n- und einem p-Kanal OFET, die auf einem Substrat aufgebaut sind und analog der abgebildeten Kontaktierung zwischen der Versorgungsspannung V_{DD} und dem Potentialnullpunkt (Masse) in Reihe geschaltet werden können. Die Geometrie der beiden OFETs ist iden-

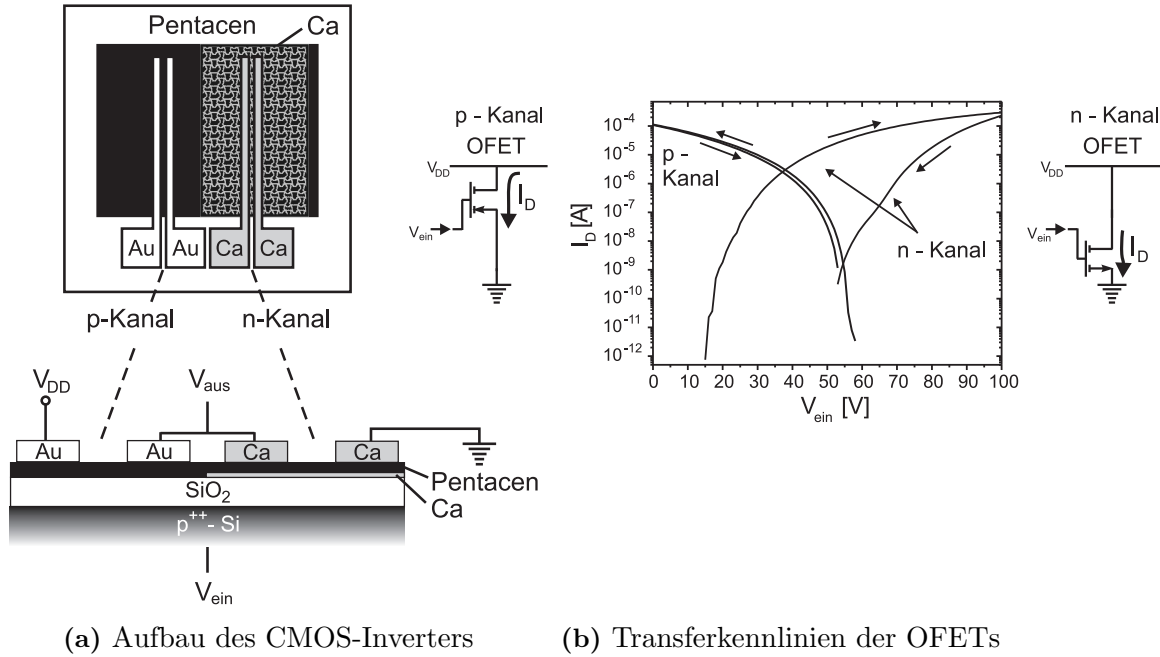


Abbildung 6.1: Schematischer Aufbau des organischen CMOS-Inverters (a) und Transferkennlinien (b) der einzelnen OFETs bei $V_{DD} = 60 \text{ V}$. Kanallänge und Breite der beiden OFETs betragen $100 \mu\text{m}$ und $0,8 \text{ cm}$. Die Transferkennlinien der OFETs beziehen sich auf die jeweils abgebildeten Schaltbilder. Die Ladungsträgerbeweglichkeiten betragen $\mu_p = 0,10 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ (p-Kanal OFET) und $\mu_n = 0,11 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ (n-Kanal OFET).

tisch zu den Transistoren, die in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellt wurden. Die Kanallänge und Breite betragen $100 \mu\text{m}$ und $0,8 \text{ cm}$.

Aufgrund des ambipolaren Charakters von Pentacen ist es möglich, den CMOS-Inverter innerhalb einer einzigen zusammenhängenden Halbleiterschicht zu realisieren. Der p-Kanal OFET ist auf einer unbehandelten SiO_2 -Oberfläche aufgebaut (vgl. Abschnitt 4.1). Diese Oberfläche erlaubt ausschließlich den Transport von Löchern im Pentacen, da Ladungsträgerfallen den Transport von Elektronen verhindern. Um die Injektion von Löchern in das Pentacen zu erreichen, werden Goldelektroden aufgrund ihrer hohen Austrittsarbeit eingesetzt. Der n-Kanal OFET ist analog zu Abschnitt 5.2 auf einer calciumdotierten Oberfläche ($0,6 \text{ nm}$ Calcium) aufgebaut. Das Calcium dient aufgrund seiner niedrigen Austrittsarbeit als Elektronendonator und erlaubt eine Kompensation der Elektronenfallen. Gleichzeitig ist die dünne Calciumschicht Ursache für Lochfallen, weshalb auf dieser Oberfläche bevorzugt Elektronentransport stattfindet. Zur Injektion von Elektronen werden Calciumelektroden verwendet.

Vor Betrieb des CMOS-Inverters wird der n-Kanal OFET analog zu dem in Abschnitt 5.2 beschriebenen Bauelement einer Konditionierung unterzogen. Bevor das Schaltverhalten des Inverters diskutiert wird, soll ein Vergleich der elektrischen Eigenschaften der einzelnen OFETs durchgeführt werden. Hierzu wird in Analogie zur Inverterschaltung das Potential am Sourcekontakt des p-Kanal OFETs auf das Niveau der Versorgungsspannung gelegt, wohingegen das Potential am Sourcekontakt des n-Kanal OFETs auf 0 V liegt. Die Transferkennlinien der beiden OFETs bei einer Versorgungsspannung von $V_{DD} = 60 \text{ V}$ sind in Abbildung 6.1(b) in logarithmischer Auftragung dargestellt. Die entsprechenden Schaltungen zur Messung der Transferkennlinien sind links und rechts neben dem Graph abgebildet. Im Gegensatz zur Aufnahme der Transistorkennlinien in den vorangegangenen Kapiteln wurden sämtliche Kennlinien im Zusammenhang mit dem hier vorgestellten CMOS-Inverter bei einer konstanten Messrate von 1 Vs^{-1} aufgenommen. Die Eingangsspannung V_{in} wurde hierbei im Sekundentakt in 1 V-Schritten mehrfach von 0 V auf 100 V erhöht und wieder erniedrigt, wobei die Messkurven in den aufeinander folgenden Zyklen ihren Verlauf beibehielten. Die jeweilige Messrichtung ist durch Pfeile hervorgehoben.

Anhand der Kennlinien ist zu erkennen, dass der p-Kanal OFET wie zu erwarten bei Eingangsspannungen $V_{in} < V_{DD}$, das heißt bei relativ zum Sourcepotential negativen Gatespannungen, öffnet. Die Kennlinie zeigt trotz der langsamen Messrate kaum Hysterese. Die Transferkennlinie des n-Kanal OFETs hingegen zeigt eine stark ausgeprägte Hysterese, die, wie in Kapitel 5 diskutiert, auf tiefe Elektronenfallen an der calciumdotierten Oxidgrenzfläche zurückzuführen ist. Die an der Oxidgrenzfläche gefangene Ladung verursacht eine Verschiebung der Schwellspannung des n-Kanal OFET zu höheren Spannungen. Bei konstanter Versorgungsspannung (Drainspannung) kann die gefangene Ladung bei Erniedrigung der Eingangsspannung (Gatespannung) auf 0 V zum Teil wieder befreit werden, da die Eingangsspannung relativ zur Versorgungsspannung ein negatives Potential besitzt. Aus den jeweils ansteigenden Strömen beim Öffnen der Transistoren kann für den p-Kanal OFET eine Ladungsträgerbeweglichkeit für Löcher von $\mu_p = 0,10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ und für den n-Kanal OFET eine Ladungsträgerbeweglichkeit für Elektronen von $\mu_n = 0,11 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ bestimmt werden.

In Abbildung 6.2 sind die Transferkennlinien des CMOS-Inverters bei einer Versorgungsspannung von $V_{DD} = 60 \text{ V}$ ohne (a) und mit (b) Lastwiderstand ($R = 68 \text{ M}\Omega$) dargestellt. Die zur Messung verwendeten Inverter-Schaltungen sind in den jeweiligen Graphen als Schaltbild abgebildet. Für beide Konfigurationen ist in den Kennlinien eine ausgeprägte Hysterese zu erkennen. Der Schaltvorgang des Inverters findet jedoch in jedem Fall bei einer Eingangsspannung $V_{in} < 60 \text{ V}$ statt, das heißt, der Inverter

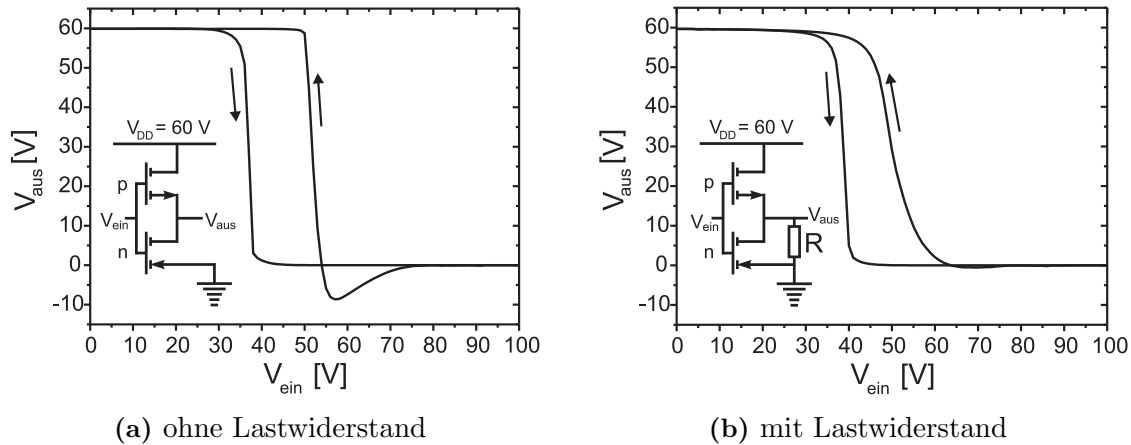


Abbildung 6.2: Transferkennlinien des organischen CMOS-Inverters.

arbeitet zuverlässig innerhalb der zur Verfügung stehenden Versorgungsspannung von $V_{DD} = 60 \text{ V}$ und kann prinzipiell als Schalter verwendet werden. Die Messung wurde dennoch bis zu einer Eingangsspannung von 100 V durchgeführt, um die Hysterese vollständig zu erfassen.

Die elektrischen Eigenschaften des CMOS-Inverters werden zunächst anhand der Konfiguration ohne Lastwiderstand diskutiert, da sie den normalen Einsatz einer solchen Schaltung darstellt. Bei Erhöhung der Eingangsspannung von 0 V auf 100 V findet der Übergang des Inverters bei einer Spannung von 37 V statt. Der Betrag der Steigung der Kurve beträgt bei dieser Spannung 24 . Dieser Wert wird auch als Verstärkungsfaktor G bezeichnet, da eine Spannungsänderung von 1 V am Eingang eine Spannungsänderung von 24 V am Ausgang verursacht. Zu dem Begriff Verstärkungsfaktor ist jedoch anzumerken, dass diese Schaltung aufgrund der Hysterese nicht als Spannungsverstärker geeignet ist. Bei Erniedrigung der Eingangsspannung von 100 V auf 0 V findet der Übergang bereits bei einer Spannung von 52 V statt, wobei der Schaltvorgang mit einem Verstärkungsfaktor von 17 ebenfalls relativ steil verläuft.

In dieser Kurve fällt jedoch im Bereich zwischen 75 V und 55 V die Ausgangsspannung V_{aus} auf Werte unter 0 V ab. Werte für V_{aus} kleiner als 0 V erscheinen zunächst als paradox, wenn man den CMOS-Inverter als einen Spannungsteiler mit variablen Widerständen ansieht. In einem Spannungsteiler ist es unmöglich, eine Ausgangsspannung größer als die Versorgungsspannung oder kleiner als die Spannung der Masse zu erhalten.

Dieses Phänomen sowie die beobachtete Hysterese lassen sich anhand der bereits diskutierten Transferkennlinien der einzelnen OFETs in Abbildung 6.1(b) erklären. Der Schaltvorgang des CMOS-Inverters findet jeweils dann statt, wenn in der jeweiligen

Messung die Widerstände der einzelnen Transistoren gleich groß sind. Das heißt, die Schnittpunkte der Ströme in den Transferkennlinien der beiden OFETs befinden sich exakt bei der Spannung, bei der der jeweilige Schaltvorgang im Inverter stattfindet. Die Hysterese des CMOS-Inverters ist folglich auf die Hysterese des n-Kanal OFETs zurückzuführen.

Wie in Kapitel 5 beschrieben, wird die Oxidgrenzfläche im n-Kanal OFET während der Messung negativ aufgeladen und erst bei Anlegen einer negativen Gatespannung wieder in einen elektrisch neutralen Zustand gebracht. Bei Erniedrigung der Eingangsspannung am CMOS-Inverter ist im Spannungsbereich zwischen 75 V und 55 V das Potential der Ausgangsspannung nahezu vollständig von der Versorgungsspannung und der Masse isoliert. In diesem Fall sind Eingangsspannung und Ausgangsspannung ausschließlich kapazitiv über den Gateisolator miteinander verknüpft. Bei Verwendung eines Messgeräts mit hinreichend großem Innenwiderstand (RC -Zeit \gg Messzeit) ist die gemessene Änderung des Potentials auf der einen Seite eines Kondensators exakt gleich zur Änderung des Potentials auf der anderen Seite. Da der hier vorgestellte CMOS-Inverter aufgrund der Flächen der Kontakte und des organischen Halbleiters über eine große Kapazität verfügt, beobachtet man ein Absinken der Ausgangsspannung, das in gleichem Maße mit der Erniedrigung der Eingangsspannung einhergeht. Das gemessene Ausgangspotential sinkt daher in dem hier vorgestellten CMOS-Inverter auf Werte unter 0 V. Erst nach Öffnen des p-Kanal OFETs bei Eingangsspannungen < 55 V wird der Kontakt zu einem der Referenzpotentiale wiederhergestellt und die Spannung am Ausgang steigt auf den Wert der Versorgungsspannung von 60 V an.

Um zu zeigen, dass die negative Spannung am Ausgang bei Erniedrigung der Eingangsspannung auf die Isolierung des Ausgangs von den Referenzpotentialen zurückzuführen ist, wird ein Lastwiderstand von $R=68\text{ M}\Omega$ parallel zum n-Kanal OFET geschaltet. Der Wert des Lastwiderstands entspricht etwa dem Widerstand der beiden OFETs beim Schaltvorgang des CMOS-Inverters bei Erhöhung der Eingangsspannung. Die Transferkennlinie des CMOS-Inverters mit Lastwiderstand ist in Abbildung 6.1(b) dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die negative Ausgangsspannung zwischen 75 V und 55 V stark reduziert ist. Außerdem findet der Schaltvorgang des Inverters bei Erniedrigung der Eingangsspannung mit einer geringeren Steigung statt, da der Widerstand stets eine Verbindung des Ausgangs mit der Masse darstellt.

Zusammenfassend lassen sich folgende Aussagen über die technologische Relevanz des soeben diskutierten organischen CMOS-Inverters machen. Der hier vorgestellte Inverter ist aufgrund seiner hohen Schaltspannung für Anwendungen in der organischen Elektronik nur eingeschränkt geeignet, da in üblichen Schaltkreisen eine Versorgungsspannung

von 60 V nicht zur Verfügung steht. Hauptgrund für diese hohe Schaltspannung ist die hohe Schwellspannung des n-Kanal OFETs während des Betriebs. Ziel für weiterführende Arbeiten ist es daher, eine Oberflächenmodifizierung bzw. Dotierung zu finden, die unipolaren Elektronentransport bei einer Schwellspannung um 0 V erlaubt. Am geeignetsten erscheinen hierfür Polymer-Isolatoren, in die man einen organischen Elektrendonator (analog zur p-Dotierung mit F₄-TCNQ) integriert. Ein Polymer-Isolator hat gegenüber der calciumdotierten Oxidoberfläche den Vorteil der geringen Hysterese bei Elektronenakkumulation [49].

Eine weitere entscheidende Einschränkung für den technologischen Einsatz der hier vorgestellten CMOS-Schaltung stellt die Verwendung von Calciumelektroden für den n-Kanal Transistor dar. Calcium reagiert an Luft sofort mit Sauerstoff und Wasser und verliert dabei seine metallische Eigenschaft. Im Hinblick auf die Anwendung wäre es wünschenswert, einen n-Kanal OFET mit luftstabilen Elektroden wie z.B. Aluminium, Silber oder Gold aufzubauen. Für Materialien, die ausschließlich Elektronentransport zeigen, wurden bereits n-Kanal OFETs unter Verwendung von Goldelektroden für die Source- und Drainkontakte realisiert [52, 53].

Der herausragende technologische Vorteil des hier vorgestellten CMOS-Konzeptes besteht jedoch darin, dass man allein durch Modifizierung des Gateisolators festlegen kann, ob ein darauf abgeschiedener Halbleiter als p- oder als n-Halbleiter arbeitet. Die in der anorganischen Elektronik verwendete (Volumen-)Dotierung des Halbleiters entfällt hierbei. Es ist möglich, eine CMOS-Technologie zu entwickeln, die darauf basiert, den Halbleiter direkt auf ein vorstrukturiertes Substrat aufzubringen.

Ein weiterer Vorteil ergibt sich aus der Verwendung eines einzigen Halbleitermaterials. Im Hinblick auf Anwendungen sind weitere Anforderung an die verwendeten Materialien wie zum Beispiel vergleichbare Ladungsträgerbeweglichkeiten für Elektronen und Löcher mit gleicher Temperaturabhängigkeit, vergleichbare thermische Ausdehnungskoeffizienten der verwendeten Materialien sowie vergleichbare mechanische Eigenschaften gegeben. Die Verwendung eines einzigen Halbleitermaterials bietet hierbei prinzipiell die Möglichkeit, ein Bauelement zu konzipieren, dass über bessere Symmetrieeigenschaften und eine höhere Zuverlässigkeit als Bauelemente mit zwei verschiedenen Halbleitermaterialien verfügt.

6.2 Der ambipolare OFET auf Basis von Pentacen

Bei Wahl einer geeigneten Isolatorgrenzfläche und geeigneter Elektroden ist es unter Verwendung bestimmter organischer Halbleiter möglich, ambipolare OFETs zu realisie-

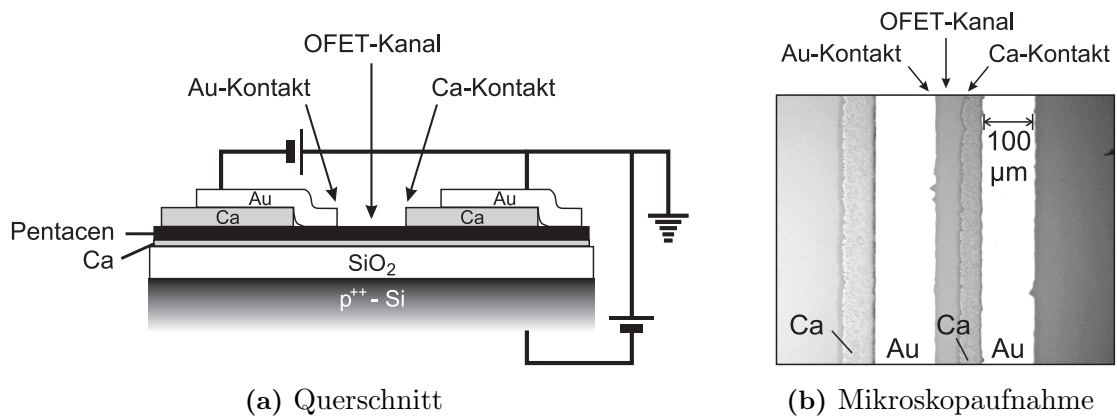


Abbildung 6.3: Aufbau des ambipolaren Pentacen-OFETs im Querschnitt (a) und Mikroskopaufnahme in der Draufsicht (b). Die Kontaktierung des Transistorkanals erfolgt links mit Gold und rechts mit Calcium. Die Kanallänge und Kanalbreite betragen 70 µm und 0,8 cm.

ren [44,49]. In diesem Abschnitt wird ein ambipolarer OFET auf Basis von Pentacen vorgestellt, der auf einer calciumdotierten SiO₂-Oberfläche aufgebaut ist. Die schematische Konfiguration des ambipolaren Pentacen-OFETs ist in Abbildung 6.3 dargestellt. Der geometrische Aufbau entspricht dem des in Kapitel 5 vorgestellten n-Kanal OFETs. Auf einer 0,6 nm dicken Calciumschicht zur Grenzflächendotierung befindet sich eine 50 nm dicke Pentacenschicht. Der OFET unterscheidet sich nur durch die Konfiguration der auf der Pentacenschicht aufgetragenen Source- und Drainelektroden. Durch einen speziellen, in Abschnitt 2.2 beschriebenen Aufdampfungsprozess (Abbildung 2.2(b)) können die Elektroden derart gestaltet werden, dass der Kanal des OFETs von der einen Seite mit Gold (links) und von der anderen Seite mit Calcium (rechts) kontaktiert wird. Diese asymmetrische Kontaktierung des Kanals ist auch in der Mikroskopaufnahme in Abbildung 6.3(b) zu erkennen. Somit ist die Injektion beider Ladungsträgersorten in den Kanal ermöglicht. Die Kanallänge und Kanalbreite betragen 70 µm und 0,8 cm.

Zunächst zeigt dieser Transistor, wie auf Basis der bisherigen Ergebnisse auch zu erwarten ist, ausschließlich unipolare Elektronenleitung, sofern man die Calcium-Elektrode (rechts) als Sourcekontakt wählt. Wie am Ende des Abschnitts 5.1 gezeigt, erzeugt die Calciumschicht tiefe Lochfallen an der Isolatorgrenzfläche und verhindert somit den Transport von Löchern. Wählt man die Goldelektrode als Sourcekontakt, kann kein Stromfluss durch den Kanal nachgewiesen werden.

Um ambipolaren Ladungstransport zu erreichen, muss der Transistor zuvor einer Konditionierung unterzogen werden. Dieser Prozess erfolgt analog zu der in Abschnitt 5.2 beschriebenen Konditionierung des n-Kanal OFETs. Für 60 min wird eine konstante

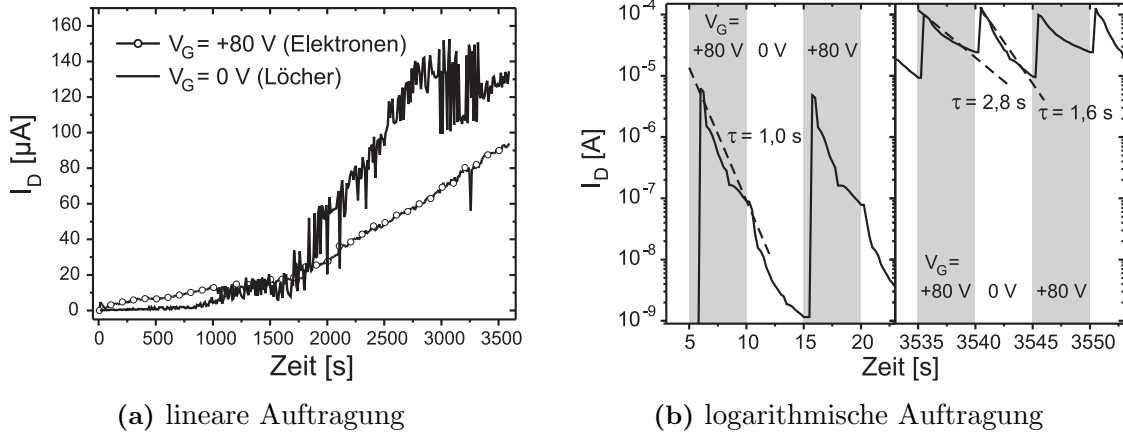


Abbildung 6.4: Konditionierung des ambipolaren Transistors. Bei konstanter Drainspannung $V_D = 80\text{ V}$ wird in Intervallen von 5 s die Gatespannung zwischen 0 V und $+80\text{ V}$ geschaltet. Die logarithmische Darstellung des Drainstroms in (b) zeigt jeweils einen Ausschnitt zu Beginn und gegen Ende der Konditionierung.

Drainspannung von $+80\text{ V}$ angelegt und die Gatespannung in Intervallen von 5 s zwischen 0 V und $+80\text{ V}$ geschaltet. Die Calciuelektrode (rechts) stellt hierbei den Sourcekontakt und die Goldelektrode (links) den Drainkontakt dar. In Abbildung 6.4 ist der Drainstrom in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen, wobei in Graph (a) eine lineare Auftragung des Drainstroms über die gesamte Zeit der Konditionierung und in Graph (b) eine logarithmische Auftragung des Drainstroms für zwei Zeitintervalle zu Beginn und gegen Ende der Konditionierung dargestellt ist.

Die lineare Darstellung zeigt den Drainstrom jeweils zu einem Zeitpunkt 750 ms nach dem Schalten der Gatespannung auf $V_G = +80\text{ V}$ bzw. $V_G = 0\text{ V}$. In der logarithmischen Darstellung sind die jeweiligen Zeitintervalle, in denen aufgrund der angelegten Gatespannung bevorzugt Elektronen- ($V_G = 80\text{ V}$) bzw. Löcherleitung ($V_G = 0\text{ V}$) stattfindet, durch graue und weiße Bereiche hervorgehoben. Bei $V_G = 80\text{ V}$ werden Elektronen von der Sourceelektrode (Ca) und bei $V_G = 0\text{ V}$ Löcher von der Drainelektrode (Au) in den Kanal injiziert.

Anhand beider Graphen ist zu erkennen, dass der Transistor zu Beginn der Konditionierung ausschließlich unipolaren Elektronentransport zeigt. Der OFET verhält sich hier ähnlich zu dem in Abschnitt 5.2 vorgestellten n-Kanal OFET, wobei der Wert des maximalen Drainstroms bei $V_G = 80\text{ V}$ um etwa einen Faktor 10 geringer ist. Der zeitliche Abfall des Drainstroms ist im Vergleich zum n-Kanal OFET mit einer um den Faktor 3 geringeren Zeitkonstanten von 1 s stärker ausgeprägt. Diese beiden Unterschiede sind

auf die Injektion von Löchern aus der Goldelektrode zurückzuführen. Bei einer anfänglichen Gatespannung von 0 V und einer Drainspannung von +80 V können aufgrund der relativen Potentiale von der Goldelektrode Löcher in die Pentacenschicht injiziert werden. Da die Calciumdotierung an der Oxidgrenzfläche eine tiefe Falle für Löcher darstellt, werden zwar Löcher an der Oxidgrenzfläche akkumuliert, nehmen aber nicht am Stromfluss teil. Schaltet man nun die Gatespannung auf +80 V, so werden über die Calciumelektrode Elektronen injiziert, die in Richtung Goldelektrode wandern. Die an der Oxidgrenzfläche gefangenen Löcher sind in der Lage, mit den injizierten Elektronen zu rekombinieren und somit die Ladungsträgerkonzentration zu senken. Ein geringerer Elektronenstrom sowie ein schnelleres zeitliches Abfallen des Stroms sind das Resultat.

Nach einer Zeit von etwa 800 s beginnt der Drainstrom innerhalb der Intervalle, in denen eine Gatespannung von $V_G = 0$ V anliegt, signifikant zu steigen, wie in der linearen Auftragung in Abbildung 6.4(a) zu erkennen ist. Die aus der Goldelektrode injizierten Löcher beginnen von diesem Zeitpunkt an, signifikant am Stromfluss teilzunehmen, das heißt, ihre Beweglichkeit erreicht einen zur Elektronenbeweglichkeit vergleichbaren Wert. Während der durch Elektronenleitung verursachte Strom bei $V_G = +80$ V während der Konditionierung kontinuierlich zunimmt, wird der durch Löcherleitung verursachte Strom bei $V_G = 0$ V erst ab einem bestimmten Zeitpunkt aktiviert und zeigt von da ab eine stärkere Zunahme als der Elektronenstrom. Nach etwa 1700 s übersteigt der Löcherstrom sogar den Elektronenstrom. Gegen Ende der Konditionierung ist der Wert des maximalen Löcherstroms um etwa 30% höher als der Elektronenstrom. Der starke Anstieg des Löcherstroms während der Konditionierung kann auf Basis der hier diskutierten Messung nicht erklärt werden.

An dieser Stelle ist anzumerken, dass der Löcherstrom einem stärkeren zeitlichen Abfall als der Elektronenstrom aufweist, wie anhand der logarithmischen Darstellung in Abbildung 6.4(b) zu erkennen ist. Der Elektronenstrom fällt mit einer Zeitkonstanten von 2,8 s ab, während der Löcherstrom mit einer Zeitkonstanten von 1,6 s abfällt. Die Zeitkonstante für den Elektronenstrom nimmt zwar während der Konditionierung zu, ist jedoch im Vergleich zum unipolaren Transport immer noch um etwa einen Faktor 3 kleiner. Aufgrund der Coulomb'schen Anziehung von Elektronen und Löchern ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron und ein Loch auf einem Molekül zusammentreffen und rekombinieren, relativ hoch.

In Abbildung 6.5 sind die Kennlinien des ambipolaren Transistors (nach der Konditionierung von 60 min) für positive Gate- und Drainspannungen dargestellt. Die Ausgangskennlinien (Abbildung 6.5(a)) zeigen ein für ambipolaren Transport typisches Verhalten. Jedoch ist der Spannungsbereich, in dem beide Ladungsträger in gleichem Maße

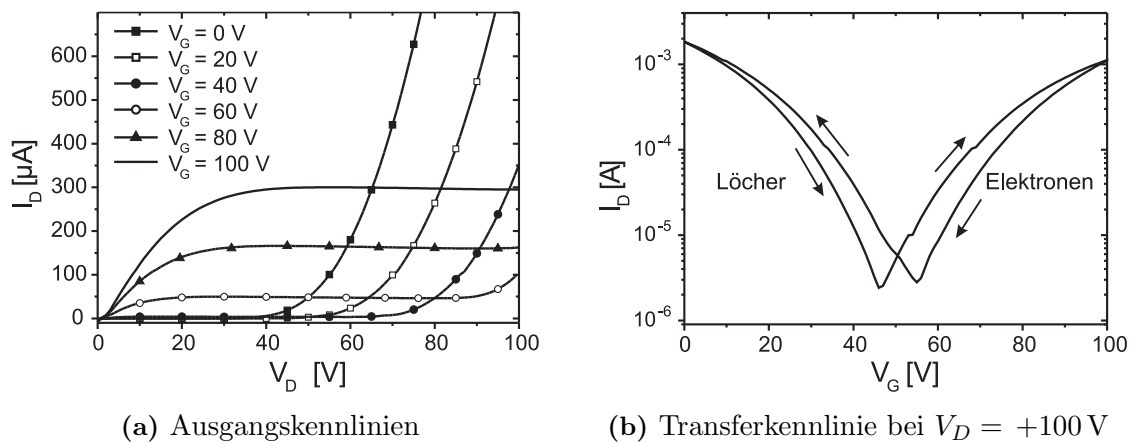


Abbildung 6.5: Kennlinien des ambipolaren Transistors bei positiven Gatespannungen.

am Stromfluss teilnehmen, sehr klein. Bei niedrigen Gatespannungen ($V_G < 40\text{ V}$) dominiert die Löcherleitung, wie man aus dem quadratischen Anstieg des Drainstroms mit der Drainspannung erkennen kann, wohingegen bei hohen Gatespannungen ($V_G > 60\text{ V}$) die Elektronenleitung dominiert, wie anhand der Sättigung der Kennlinien zu erkennen ist.

Die Transferkennlinie (Abbildung 6.5(b)) zeigt, dass der Transistor für beide Ladungsträgersorten eine hohe Schwellspannung besitzt und dass der Drainstrom im Bereich, in dem ausgeglichener Ladungstransport stattfindet ($40\text{ V} < V_G < 60\text{ V}$), um fast drei Größenordnungen kleiner als im unipolaren Betrieb ($V_G = 0\text{ V}$ und $V_G = +100\text{ V}$) ist. Vergleichbar zum in Abschnitt 5.2 beschriebenen unipolaren n-Kanal OFET zeigt auch diese Transferkennlinie eine Hysterese. Die jeweilige Richtung der Messung ist durch Pfeile verdeutlicht.

Es ist zu erkennen, dass die Kennlinie fast symmetrisch zur Gatespannung von 50 V ist, das heißt, dass die Transporteigenschaften für beide Ladungsträgersorten nahezu identisch sind. Hinzu kommt, dass für beide Ladungsträgersorten die Hysterese in gleicher Weise ausgeprägt ist. Hieraus kann auf eine vergleichbare Fallendichte und energetische Fallenverteilung für beide Ladungsträgersorten geschlossen werden. Offensichtlich ist sowohl für Elektronen als auch für Löcher der Besetzungsgrad der Fallen von der Gatespannung abhängig.

Die soeben diskutierte Symmetrie sollte sich auch in den Ausgangskennlinien des Transistors widerspiegeln. Hierzu wird ein Vergleich zwischen den Ausgangskennlinien bei positiven Gatespannungen (Elektronenakkumulation) und den Ausgangskennlinien bei negativen Gatespannungen (Löcherakkumulation) angestellt. Es ist hierbei zu be-

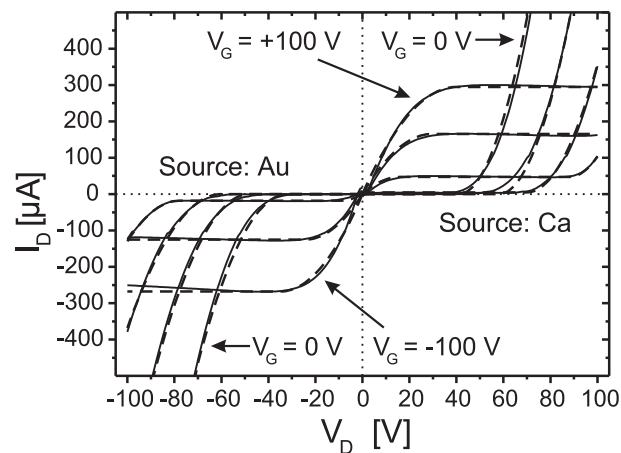


Abbildung 6.6: Gegenüberstellung der Ausgangskennlinien des ambipolaren OFETs bei negativen (links) und bei positiven (rechts) Gatespannungen. Bei benachbarten Ausgangskennlinien beträgt die Differenz der Gatespannung jeweils 20 V. Die gestrichelten Linien repräsentieren die Modellanpassung der experimentellen Daten.

achten, dass im Fall der Löcherakkumulation bei negativen Gatespannungen die Gold-elektrode den Sourcekontakt darstellt.

In Abbildung 6.6 sind die Ausgangskennlinien für positive und negative Gatespannungen bei entsprechender Kontaktierung gegenübergestellt. Die Gatespannung wurde hierbei jeweils in 20 V-Schritten von 0 V aus erhöht. Man beobachtet hier ebenfalls eine Symmetrie zwischen den beiden Ausgangskennlinienfeldern. Auf den ersten Blick deuten die Ergebnisse darauf hin, dass die makroskopischen Transportgrößen Ladungsträgerbeweglichkeit (μ_n bzw. μ_p) und Schwellspannung ($|V_{th}|$), mit denen man die Kennlinien von OFETs beschreiben kann, für beide Ladungsträgersorten identisch sind. Um diese Größen für beide Ladungsträgersorten genauer zu bestimmen, werden die Ausgangskennlinien mithilfe des in Abschnitt 1.3 vorgestellten Transistormodells angepasst.

In Abbildung 6.6 sind die durch das Modell berechneten Drainströme als gestrichelte Linien dargestellt. Es ist zu erkennen, dass das Modell die experimentell bestimmten Daten hinreichend beschreibt. In Tabelle 6.1 sind die Parameter, die zum Anpassen des Modells verwendet werden, in Abhängigkeit der Gatespannung aufgelistet. μ_p und μ_n sind hierbei die Ladungsträgerbeweglichkeiten für Löcher und Elektronen. Für beide Ladungsträgersorten ergeben sich Ladungsträgerbeweglichkeiten in der Größenordnung von $0,1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. $V_{th,p}$ und $V_{th,n}$ sind die jeweiligen Schwellspannungen für Löcher und Elektronen. In der gewählten Darstellung der Ausgangskennlinien spiegeln sich die Schwellspannungen im Einsetzen der Sättigung wider.

V_G [V]	$V_{th,n}$ [V]	μ_n [$\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$]	$V_{th,p}$ [V]	μ_p [$\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$]	
-100	–	–	-65	0,095	$V_D < 0 \text{ V}$
-80	–	–	-55,4	0,09	
-60	18	0,1	-50	0,08	
-40	20	0,1	–	–	
-20	28	0,13	–	–	
0	32	0,14	–	–	
0	–	–	-41	0,25	$V_D > 0 \text{ V}$
20	–	–	-38	0,23	
40	35	0,08	-30	0,17	
60	44	0,08	-28	0,17	
80	50	0,08	–	–	
100	60	0,08	–	–	

Tabelle 6.1: Transportgrößen, die sich aus der Anpassung der Transistorkennlinien ergeben.

Die Schwellspannungen zeigen eine starke Abhängigkeit von der Gatespannung. Dieses für OFETs ungewöhnliche Verhalten wurde bereits in Abschnitt 5.2 im Zusammenhang mit dem n-Kanal OFET diskutiert und als spannungsabhängige Befüllung der Fallen an der calciumdotierten SiO_2 -Grenzfläche gedeutet. Bemerkenswert ist, dass im Fall des hier vorgestellten ambipolaren Transistors dieses Verhalten auf beide Ladungsträgersorten in gleicher Weise zutrifft, wie man anhand der Schwellspannungen in Tabelle 6.1 erkennen kann. Je höher die Potentialdifferenz zwischen Gate und den injizierenden Elektroden ist, desto höher ist die Schwellspannung für die jeweils injizierte Ladungsträgersorte. Für den ersten Quadranten (positive Gatespannungen) gilt demnach: Bei Erhöhung der Gatespannung nimmt die Schwellspannung für Elektronentransport zu, während die Schwellspannung für Löchertransport abnimmt.

Eine weitere Besonderheit des hier vorgestellten ambipolaren OFETs ist, dass die jeweils von der Drainelektrode injizierten Ladungsträger eine höhere Beweglichkeit als die von der Sourcelektrode injizierten Ladungsträger aufweisen. So ist die im ersten Quadranten bestimmte Löcherbeweglichkeit höher als die Elektronenbeweglichkeit, wohingegen sich im dritten Quadranten eine höhere Elektronenbeweglichkeit ergibt (Tabelle 6.1). Als Erklärung für diese unterschiedlichen Werte kann in Betracht gezogen werden, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit von der lateralen elektrischen Feldstärke abhängt. Die jeweilige Beweglichkeit der von der Sourcelektrode injizierten Ladungsträger ergibt sich aus der Anpassung des Anlaufbereichs der Ausgangskennlinien ($|V_D| < |V_G - V_{th,1}|$). In diesem Bereich liegen kleine Drainspannungen vor, wobei das Potential aufgrund der na-

hezu homogenen Verteilung der Ladungsträger im Kanal annähernd linear abfällt. Die hierbei auftretenden lateralen elektrischen Feldstärken sind somit relativ gering. Die Beweglichkeit der von der Drainelektrode injizierten Ladungsträger hingegen wird aus dem Anstieg des Drainstroms im ambipolaren Bereich ($|V_D| \geq |V_G - V_{th,2}|$) bestimmt. In diesem Bereich liegen hohe Drainspannungen vor, wobei das Potential zwischen der Drainelektrode und der Rekombinationszone x_0 auf einer kurzen Strecke im Kanal auf den Wert der Gatespannung abfällt (vgl. Gleichung 1.22). Für die von der Drainelektrode injizierten Ladungsträger ergibt sich somit ein höheres, laterales elektrisches Feld als für die von der Sourceelektrode injizierten Ladungsträger. Unter der Annahme, dass die Beweglichkeit mit zunehmendem lateralen elektrischen Feld zunimmt, kann der experimentell beobachtete Unterschied erklärt werden.

Im Hinblick auf die Anwendung von ambipolaren organischen Halbleitern kann der hier vorgestellte ambipolare OFET als ideales Modellsystem aufgefasst werden. Er zeigt symmetrische Transporteigenschaften von Elektronen und Löchern, wobei die Charakterisierung des ambipolaren Verhaltens mithilfe von einfachen theoretischen Modellen durchgeführt werden kann.

Technologisch gesehen sind ambipolare OFETs von großen Interesse, da sich beide Ladungsträger im organischen Halbleiter aufhalten können und die Möglichkeit der strahlenden Rekombination von Elektronen und Löchern innerhalb des Kanals besteht. Folglich ist es möglich, ein Bauelement zu realisieren, das eine spannungsgesteuerte Lichtquelle darstellt. Im Idealfall (bei ausgeglichenen Transporteigenschaften von Elektronen und Löchern) lässt sich der Ort der Rekombinationszone und somit auch der Lichtemission durch die Gatespannung auf mikroskopischer Skala regeln.

An dem hier vorgestellten ambipolaren OFET konnte jedoch noch keine Emission von Licht nachgewiesen werden, obwohl die experimentellen Daten Hinweise auf Rekombination von Löchern und Elektronen im Kanal liefern. Hierzu gibt es folgende Erklärungen: Das Emissionsmaximum von polykristallinem Pentacen liegt bei einer Wellenlänge von 800 nm [54], was die Detektion mit Photodetektoren, die in diesem Wellenlängenbereich eine geringe Empfindlichkeit aufweisen (menschliches Auge), erschwert. Außerdem findet aufgrund der hohen Kristallinität von Pentacen und der damit verbundenen hohen Wahrscheinlichkeit für phononische Wechselwirkung ein Großteil der Rekombinationen strahlungslos statt [55]. Hinzu kommt, dass der hier vorgestellte ambipolare OFET aufgrund der hohen Schwellspannungen nur einen kleinen Spannungsbereich aufweist, in dem beide Ladungsträgersorten am Stromfluss teilnehmen.

Um einen Licht-emittierenden OFET zu realisieren, ist Pentacen daher nicht geeignet. Aktuelle Forschungsergebnisse zeigen, dass bei geeigneter Wahl der Isolatorgrenzfläche

eine Vielzahl von organischen Halbleitern einen ausgeglichenen Ladungstransport von Elektronen und Löchern aufweisen [44]. Es ist somit prinzipiell möglich, einen Licht-emittierenden OFET auf Basis von Licht-emittierenden organischen Halbleitern wie z.B. Polyfluoren [56] oder Tetracen [57] mit ausgeglichenem ambipolaren Ladungstransport aufzubauen. Die Herstellung eines derartigen Bauelements ist Gegenstand der aktuellen Forschung.

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, eine integrierte komplementäre Schaltung sowie einen ambipolaren Transistor unter Verwendung eines einzigen organischen Halbleitermaterials zu entwickeln und experimentell umzusetzen.

Zunächst wurden mithilfe von Impedanzspektroskopie prinzipielle Eigenschaften der Akkumulation und des Transports von Ladungsträgern in organischen Halbleitern untersucht. Hierzu wurde eine Gold-Pentacen-MIS-Diode mit einer SiO_2 -Isolatorschicht als Modellsystem für Löcherakkumulation verwendet. Es konnte gezeigt werden, dass die in dieser Arbeit vorgestellten theoretischen Grundlagen die elektrischen Eigenschaften des Bauelements hinreichend beschreiben und materialspezifische Größen des organischen Halbleiters abgeleitet werden können. Desweiteren konnte die für Hopping-Leitung typische Frequenzabhängigkeit des elektrischen Widerstands nachgewiesen werden.

Im Folgenden wurde ein p-Kanal OFET basierend auf Pentacen vorgestellt. Es konnte gezeigt werden, dass seine elektrischen Eigenschaften vergleichbar zu OFETs in der einschlägigen Literatur sind. Danach wurde der Einfluss verschiedenartiger Dotierungen des Pentacens auf den Feldeffekt theoretisch anhand einer MIS-Diode diskutiert. Hierbei konnte gezeigt werden, dass ein prinzipieller Unterschied zwischen Volumen- und Grenzflächendotierung besteht. Im Hinblick auf die Anwendung in OFETs ist die Grenzflächendotierung von besonderer Bedeutung, da mit dieser Methode die Schwellspannung eines OFETs stufenlos eingestellt werden kann, ohne einen Einfluss auf die weiteren elektrischen Eigenschaften zu nehmen. Diese Überlegungen wurden mithilfe einer Dotierung des Pentacens mit $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ experimentell untersucht. Die Untersuchungen ergaben jedoch, dass aufgrund der Drift der Dotiermoleküle keine reine Grenzflächendotierung erreicht werden konnte.

Mithilfe einer Grenzflächendotierung einer SiO_2 -Oberfläche mit Calcium gelang es erstmals, einen n-Kanal OFET auf Basis von Pentacen zu realisieren. Es konnte gezeigt werden, dass Elektronenfallen an der SiO_2 -Grenzfläche durch diese Oberflächenmodifizierung kompensiert werden und somit die Akkumulation von beweglichen Elektronen ermöglicht wird. Der n-Kanal OFET arbeitete im unipolaren Modus und zeigte eine zur Löcherbeweglichkeit des p-Kanal OFETs vergleichbare Elektronenbeweglichkeit von $0,2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [43]. Weitere Untersuchungen ergaben, dass die SiO_2 -Oberfläche die Ursache der Elektronenfallen darstellt. So konnte gezeigt werden, dass es unter Verwendung einer alternativen Isolatorgrenzfläche ebenfalls möglich ist, Elektronentransport in Pentacen zu erreichen.

Die ambipolare Eigenschaft des Pentacens, das heißt die vergleichbare Ladungsträgerbeweglichkeit für Elektronen und für Löcher, konnte ausgenutzt werden, um erstmals einen komplementären Inverter auf Basis eines einzigen organischen Halbleitermaterials aufzubauen. Hierzu wurde ein n- und ein p-Kanal OFET auf einem Substrat innerhalb einer zusammenhängenden Pentacenschicht integriert und in Reihe geschaltet. Es konnte gezeigt werden, dass der Inverter zuverlässig innerhalb der zur Verfügung stehenden Versorgungsspannung arbeitet und somit prinzipiell als Schalter eingesetzt werden kann [50, 51].

Schließlich gelang es mithilfe der Grenzflächendotierung mit Calcium erstmals, einen ambipolaren OFET mit symmetrischen Eigenschaften zu realisieren. Hierzu wurde ein neuartiges Konzept zur Deposition der Kontaktelektroden zum Einsatz gebracht, um eine ausgeglichene Injektion beider Ladungsträgersorten zu ermöglichen. Die experimentellen Ergebnisse konnten durch das in Abschnitt 1.3 vorgestellte Modell hinreichend beschrieben werden. Aus der Anpassung der Modellparameter ergaben sich Hinweise auf eine feldabhängige Beweglichkeit für beide Ladungsträgersorten [13]. Der ambipolare Transistor stellt die technologische Grundlage für ein regelbares Licht-emittierendes Bauelement auf Basis organischer Halbleiter dar.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Tsumura, H. Koezuka und T. Ando. *Macromolecular electronic device: field-effect transistor with a polythiophene thin film*. Appl. Phys. Lett., **49**, S.1210, 1986.
- [2] C. W. Tang und S. A. van Slyke. *Organic electroluminescent diodes*. J. Appl. Phys., **51**, S.913, 1987.
- [3] PolyIC GmbH. Auf dem Weg zu druckbarer Elektronik - PolyIC stellt den ersten voll funktionsfähigen polymeren RFID Tag vor. Pressemitteilung, 2004.
- [4] S. Heun, H. Bässler und P. Borsenberger. *The spectral assessment of the origin of the polaronic contribution to the charge transport in a highly conjugated triarylamine donor molecule*. Chem. Phys., **200**, S.265, 1995.
- [5] R. Schmechel. *Hopping transport in doped organic semiconductors: A theoretical approach and its application to p-doped zinc-phthalocyanine*. J. Appl. Phys., **93**, S.4653, 2003.
- [6] A. Miller und E. Abrahams. *Impurity conduction at low concentrations*. Phys. Rev., **120**, S.745, 1960.
- [7] A. Hepp, N. von Malm N, R. Schmechel und H. von Seggern. *Effects of process parameters on trap distributions in organic semiconductors*. Synth. Met., **138**, S.201, 2003.
- [8] N. von Malm. *Ladungsträgerfallen in amorphen organischen Halbleitern*. Dissertation, Fachbereich Material- und Geowissenschaften, TU Darmstadt, 2003.
- [9] S. M. Sze. *Physics of semiconductor devices*. Wiley, 1981.
- [10] T. Fließbach. *Statistische Physik*. Spektrum, Akad. Verl., 1995.

- [11] S. Scheinert, G. Paasch, M. Schrödner, H.-K. Roth, S. Sensfuß und Th. Doll. *Subthreshold characteristics of field effect transistors based on poly(3-dodecylthiophene) and an organic insulator*. J. Appl. Phys., **92**, S.330, 2002.
- [12] R. Schmechel, A. Hepp, H. Heil, M. Ahles, W. Weise und H. von Seggern. *Light emitting field-effect transistor: simple model and underlying functional mechanisms*. SPIE Proc., **5217**, S. 101, 2003.
- [13] R. Schmechel, M. Ahles und H. von Seggern. *A pentacene ambipolar transistor: experiment and theory*. J. Appl. Phys., **98**, S.084511, 2005.
- [14] W. Shockley. *A unipolar field-effect transistor*. IRE Proc., **40**, S.1365, 1952.
- [15] C. D. Dimitrakopoulos und P. R. L. Malenfant. *Organic thin film transistors for large area electronics*. Adv. Mater., **14**, S.99, 2002.
- [16] H. E. Katz, A. J. Lovinger, J. Johnson, C. Kloc, T. Siegrist, W. Li, Y.-Y. Lin und A. Dodabalapur. *A soluble and air-stable organic semiconductor with high electron mobility*. Nature, **404**, S.478, 2000.
- [17] Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, Y. Fukai, Y. Inoue, F. Sato und S. Tokito. *Perfluoropentacene: High-performance p-n junctions and complementary circuits with pentacene*. J. Am. Chem. Soc., **126**, S.8138, 2004.
- [18] Y.-Y. Lin, A. Dodabalapur, R. Sarpeshkar, Z. Bao, W. Li, K. Baldwin, V. R. Raju und H. E. Katz. *Organic complementary ring oscillators*. Appl. Phys. Lett., **74**, S.2714, 1999.
- [19] E. J. Meijer, D. M. De Leeuw, S. Setayesh, E. Van Veenendaal, B.-H. Huisman, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, U. Scherf und T. M. Klapwijk. *Solution-processed ambipolar organic field-effect transistors and inverters*. Nature Mat., **2**, S.678, 2003.
- [20] T. D. Anthopoulos, D. M. de Leeuw, E. Cantatore, S. Setayesh, E. J. Meijer, C. Tanase, J. C. Hummelen und P. W. M. Blom. *Organic complementary-like inverters employing methanofullerene-based ambipolar field-effect transistors*. Appl. Phys. Lett., **85**, S.4205, 2004.
- [21] J. Simon und J. J. André. *Molecular semiconductors*. Springer Verlag, 1985.
- [22] D. J. Gundlach, Y. Y. Lin, T. N. Jackson, S. F. Nelson und D. G. Schlom. *Pentacene organic thin-film transistors, molecular ordering and mobility*. IEEE el. Dev. Lett., **18**, S.87, 1997.

- [23] M. Shtein, J. Mapel, J. B. Benzinger und S. R. Forrest. *Effects on film morphology and gate dielectric surface preparation on the electrical characteristics of organic-vapor-phase-deposited pentacene thin-film transistors*. Appl. Phys. Lett., **81**, S. 268, 2002.
- [24] J. Steiger. *Ladungstransport in organischen Halbleitern*. Dissertation, Fachbereich Material- und Geowissenschaften, TU Darmstadt, 2001.
- [25] H. Heil. *Injektion, Transport und Elektrolumineszenz in organischen Halbleiterbauelementen*. Dissertation, Fachbereich Material- und Geowissenschaften, TU Darmstadt, 2004.
- [26] C. Rost, D. J. Gundlach, S. Karg und W. Riess. *Ambipolar organic field-effect transistor based on an organic heterostructure*. J. Appl. Phys., **95**, S. 5782, 2004.
- [27] *CRC Handbook of chemistry and physics*. CRC, 1981.
- [28] E. V. Tsiper und Z.G. Soos. *Electronic polarization in pentacene crystals and thin films*. Phys. Rev. B, **68**, S. 085301, 2003.
- [29] M. Scharnberg, J. Hu, J. Kanzow, K. Rätzke, R. Adelung, F. Faupel, C. Pannemann, U. Hilleringmann, S. Meyer und J. Pflaum. *Radiotracer measurements as a sensitive tool for the detection of metal penetration in molecular-based organic electronics*. Appl. Phys. Lett., **86**, S. 024104, 2005.
- [30] A. Bolognesi, M. Berliocchi, M. Manenti, A. DiCarlo, P. Lugli, K. Lmimouni und C. Dufour. *Effects of grain boundaries, field-dependent mobility, and interface trap states on the electrical characteristics of pentacene TFT*. IEEE T. El. Dev., **51**, S. 1997, 2004.
- [31] C. Pannemann, T. Diekmann und U. Hilleringmann. *Degradation of organic field-effect transistors made of pentacene*. J. Mater. Res., **19**, S. 1999, 2004.
- [32] F. K. LeGoues, B. D. Silverman und P. S. Ho. *The microstructure of metal-polyimide interfaces*. J. Vac. Sci. Tech. A, **6**, S. 2200, 1988.
- [33] A. C. Dürr, F. Schreiber, M. Kelsch, H. D. Carstanjen und H. Dosch. *Morphology and thermal stability of metal contacts on crystalline organic thin films*. Adv. Mater., **14**, S. 961, 2002.

- [34] N. F. Mott und E. A. Davis. *Electronic processes in non-crystalline materials*. Clarendon Press, Oxford, 1971.
- [35] S. I. Shihub und R. D. Gould. *Frequency dependence of electronic conduction parameters in evaporated thin films of cobalt phthalocyanine*. Thin Solid Films, **254**, S. 187, 1995.
- [36] T. Minari, T. Nemoto und S. Isoda. *Fabrication and characterization of single-grain organic field-effect transistor of pentacene*. J. Appl. Phys., **96**, S. 769, 2004.
- [37] S. F. Nelson, Y.-Y. Lin, D. J. Gundlach und T. N. Jackson. *Temperature-independent transport in high-mobility pentacene transistors*. Appl. Phys. Lett., **72**, S. 1854, 1998.
- [38] H. Heil, T. Finnberg, N. von Malm, R. Schmechel und H. von Seggern. *The influence of mechanical rubbing on the field-effect mobility in polyhexylthiophene*. J. Appl. Phys., **93**, S. 1636, 2003.
- [39] E. J. Meijer, C. Detcheverry, P. J. Baesjou, E. van Veenendaal, D. M. de Leeuw und T. M. Klapwijk. *Dopant density determination in disordered organic field-effect transistors*. J. Appl. Phys., **93**, S. 4831, 2003.
- [40] S. Kobayashi, T. Nishikawa, T. Takenobu, S. Mori, T. Shimoda, T. Mitani, H. Shimotani, N. Yoshimoto, S. Ogawa und Y. Iwasa. *Control of carrier density by self-assembled monolayers in organic field-effect transistors*. Nature Mat., **3**, S. 317, 2004.
- [41] K. P. Pernstich, S. Haas, D. Oberhoff, C. Goldmann, D. J. Gundlach, B. Batlogg, A. N. Rashid und G. Schitter. *Threshold voltage shift in organic field effect transistors by dipole monolayers on the gate insulator*. J. Appl. Phys., **96**, S. 6431, 2004.
- [42] M. Pfeiffer, A. Beyer, T. Fritz und K. Leo. *Controlled doping of phthalocyanine layers by cosublimation with acceptor molecules: A systematic seebeck and conductivity study*. Appl. Phys. Lett., **73**, S. 3202, 1998.
- [43] M. Ahles, R. Schmechel und H. von Seggern. *n-type organic field-effect transistor based on interface doped pentacene*. Appl. Phys. Lett., **85**, S. 4499, 2004.

- [44] L.-L. Chua, J. Zaumseil, J.-F. Chang, E. C.-W. Ou, P. H.-K. Ho, H. Sirringhaus und R. H. Friend. *General observation of n-type field-effect behaviour in organic semiconductors*. Nature, **434**, S.194, 2005.
- [45] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, T. Kriem, G. Schmid, W. Radlik und K. Wussow. *Fully patterned all-organic thin film transistors*. Appl. Phys. Lett., **81**, S.289, 2002.
- [46] L.-L. Chua, P. H.-K. Ho, H. Sirringhaus und R. H. Friend. *High-stability ultra-thin spin-on benzocyclobutene gate dielectric for polymer field-effect transistors*. Appl.Phys.Lett., **84**, S.3400, 2004.
- [47] F. de Angelis, S. Cipolloni, L. Mariucci und G. Fortunato. *High-field-effect-mobility pentacene thin-film transistors with polymethylmetacrylate buffer layer*. Appl. Phys. Lett., **86**, S.203505, 2005.
- [48] K. H. Illers. *Untersuchung der Molekülbewegungen in Polystyrol und Poly-Para-Halogenstyrolen*. Zeitschrift für Elektrochemie, **65**, S.679, 1961.
- [49] T. Yasuda, T. Goto, K. Fujita und T. Tsutsuia. *Ambipolar pentacene field-effect transistors with calcium source-drain electrodes*. Appl. Phys. Lett., **85**, S.2098, 2004.
- [50] M. Ahles, R. Schmechel und H. von Seggern. *Organic CMOS technology based on interface doped pentacene*. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **871E**, I4.10, 2005.
- [51] M. Ahles, R. Schmechel und H. von Seggern. *Complementary inverter based on interface doped pentacene*. Appl. Phys. Lett., **87**, S.113505, 2005.
- [52] P. R. L. Malenfant, C. D. Dimitrakopoulos, J. D. Gelorme, L. L. Kosbar, T. O. Graham, A. Curioni und W. Andreoni. *N-type organic thin-film transistor with high field-effect mobility based on a N,N'-dialkyl-3,4,9,10-perylene tetracarboxylic diimide derivative*. Appl. Phys. Lett., **80**, S.2517, 2002.
- [53] C. Waldauf, P. Schilinsky, M. Perisutti, J. Hauch und C. J. Brabec. *Solution processed organic n-type thin-film transistors*. Adv. Mater., **15**, S.2084, 2003.
- [54] H. Akimichi, T. Inoshita, S. Hotta, H. Noge und H. Sakaki. *Structure of pentacene/tetracene superlattices deposited on glass substrate*. Appl. Phys. Lett., **63**, S.3158, 1999.

- [55] S. P. Park, S. S. Kim, J. H. Kim, C. N. Whang und S. Ima. *Optical and luminescence characteristics of thermally evaporated pentacene films on Si.* Appl. Phys. Lett., **80**, S. 2872, 2002.
- [56] M. Ahles, A. Hepp, R. Schmechel und H. von Seggern. *Light emission from a polymer transistor.* Appl. Phys. Lett., **84**, S. 428, 2004.
- [57] A. Hepp, H. Heil, W. Weise, M. Ahles, Roland Schmechel und Heinz von Seggern. *Light-emitting field-effect transistor based on a tetracene thin film.* Phys. Rev. Lett., **91**, S. 157406, 2003.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. von Seggern danke ich für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die Möglichkeit, im Fachgebiet Elektronische Materialeigenschaften meine Promotion durchführen zu können. Die gute Ausstattung der Laborräume ermöglichte mir im Hinblick auf meine Forschungsaktivität eine sehr effektive Arbeitsweise. Außerdem räumte er mir stets die Freiheit ein, über mein Themengebiet hinaus interessanten Fragestellungen nachzugehen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. habil. Roland Schmechel als Leiter der Arbeitsgruppe organische Halbleiter und Leiter meines Projektes. Er hat durch sein Engagement und seine stete Diskussionsbereitschaft wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Er hat sich mit viel Geduld meinen Problemen gewidmet und entscheidende Impulse zur Durchführung der experimentellen Untersuchungen gegeben.

Desweiteren danke ich der gesamten Arbeitsgruppe des Fachgebiets Elektronische Materialeigenschaften, die mich sehr herzlich aufgenommen und mich jederzeit bei meinen Problemen unterstützt hat.

Für die fachliche Zusammenarbeit innerhalb meines Projektes möchte ich an dieser Stelle Herrn Dipl. Chem. Michael Roth aus der Arbeitsgruppe Prof. Rehahn, Fachbereich Chemie, einen ganz besonderen Dank aussprechen. Er ermöglichte mir einen alternativen Einblick in mein Themengebiet aus der Sicht eines Chemikers.

Lebenslauf

Name: Marcus Ahles
Geburtsdatum: 01.04.1975
Geburtsort: Bad Kreuznach (Rheinland-Pfalz)

Schulbildung:

07 / 1985 - 06 / 1994 Lina-Hilger-Gymnasium, Bad Kreuznach

Zivildienst:

06 / 1994 - 08 / 1995 Landesamt für Denkmalpflege,
Abteilung Archäologische Denkmalpflege, Mainz

Studium:

10 / 1995 - 11 / 2001 Studium der Physik, Technische Universität Darmstadt

09 / 1998 - 06 / 1999 Auslandsaufenthalt, Universität Bordeaux, Frankreich

10 / 2000 - 11 / 2001 Diplomarbeit: Optische räumliche Vektorsolitonen,
Institut für Angewandte Physik, Professor Tschudi

Promotion:

01 / 2002 - 10 / 2005 Fachgebiet Elektronische Materialeigenschaften
Fachbereich Material- und Geowissenschaft,
Technische Universität Darmstadt

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter, nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus den Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht worden. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, im Oktober 2005

(Marcus Ahles)